



Universidade de Aveiro Departamento de Física
Ano 2009

**Ana Luísa Monteiro
da Silva**

**Aplicação de um MPGD em imagiologia por
fluorescência de raios X**



Universidade de Aveiro Departamento de Física
Ano 2009

**Ana Luísa Monteiro
da Silva**

**Aplicação de um MPGD em imagiologia por
fluorescência de raios X**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Física, realizada sob a orientação científica do Dr. João Filipe Calapez Albuquerque Veloso, Professor Auxiliar Convidado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

O presente trabalho foi parcialmente
financiado através dos projectos
POCI/FP/81939/2007 e
PTDC/FIS/65455/2006 atribuídos pela
FCT e pelo programa FEDER.

Aos meus pais e ao meu irmão.

o júri

presidente

Prof. Doutor Armando José Trindade das Neves

Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Maria da Conceição Abreu

Professora Catedrática do Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade do Algarve

Prof. Doutor João Filipe Calapez Albuquerque Veloso

Professor Auxiliar Convidado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Agradeço de uma forma sincera a todos aqueles que directa ou indirectamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Doutor João Veloso pela atenção, pela orientação cuidada, pelos importantes ensinamentos e pela oportunidade de integrar a sua equipa e de participar nos seus projectos de investigação.

À DRIM *team* pelo bom ambiente de trabalho, companheirismo, amizade e entreajuda. Mais especificamente:

- Ao Lic. Carlos Oliveira pela disponibilidade constante, pela preciosa ajuda no desenvolvimento do *software*, pelo esclarecimento de ideias, pela transmissão de conhecimentos, pelo interesse e colaboração indispensável, pelas conversas, pelos momentos, pelo sorriso;
- À Lic. Andreia pela indispensável ajuda no trabalho experimental, no que diz respeito ao enchimento e preparação do detector, pela amizade, pela constante preocupação, pelo apoio;
- Ao Mestre Carlos Azevedo pela disponibilidade, pela partilha de conhecimento, pela colaboração e ajuda, pela extraordinária boa disposição e pelos fantásticos momentos musicais;
- Ao Lic. Carlos Santos pela descontração, pelo companheirismo nas horas de escrita da dissertação, pelo optimismo e pelos bons momentos;
- Ao Lic. Filipe pela contribuição na revisão de artigos, apresentações, dissertação e companheirismo constante;
- Ao Mestre Hugo Natal da Luz pelo apoio, incentivo e transmissão de conhecimento.

Um obrigada pelo carinho e amizade com que sempre me presentearam.

Gostaria também de agradecer à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) pela atribuição de bolsas de investigação, nomeadamente através dos projectos: POCI/FP/81939/2007 - "Imagiologia de fotão único X e ultravioleta"; PTDC/FIS/65455/2006 - "Detectores Gama para imagiologia Médica".

palavras-chave

Imagiologia por fluorescência de raios X, detectores gasosos, microestruturas, MHSP, método de correcção em amplitude.

resumo

No presente trabalho é proposto um novo sistema para imagiologia por fluorescência em raios X resolvida em energia. O sistema utiliza um detector que opera numa atmosfera gasosa, o qual é constituído por uma microestrutura recentemente desenvolvida, a *MicroHole & Strip Plate* (MHSP).

A MHSP consiste num multiplicador de electrões, possuindo dois estágios de amplificação em carga independentes, um no interior dos buracos e outro próximo dos ânodos. Os fotões X característicos emitidos pela amostra são absorvidos por efeito fotoeléctrico num meio gasoso. O número de electrões produzidos nessa interacção é proporcional à energia de cada fotão X depositado. A nuvem de electrões primários é posteriormente amplificada em dois estágios distintos, resultando numa carga final proporcional à energia dos raios X detectados.

O detector de baixo custo permite determinar a posição de interacção dos fotões X, tornando possível a obtenção de imagens a 2D. Este possui uma resolução em posição intrínseca próxima de $125\mu\text{m}$, uma resolução em energia de cerca de 825eV (FWHM) a 5.9keV e uma capacidade de elevada taxa de contagem, cerca de 0.5MHz.

As imagens de fluorescência são obtidas por irradiação de uma amostra com uma determinada composição. A radiação característica emitida pelos elementos da amostra é focada e direccionada para o detector através de um *pinhole* colocado entre a amostra e o detector. É então possível obter um mapeamento, em termos da distribuição espacial dos elementos constituintes da amostra.

A influência do *pinhole* na resolução em posição foi alvo de estudo, uma vez que o diâmetro da abertura do mesmo e a ampliação são parâmetros a tomar em conta na determinação da resolução em posição.

Para o processamento e visualização dos resultados, bem como para aquisição dos dados foi desenvolvido, em paralelo com os estudos experimentais, um software, cujas funcionalidades e ferramentas são também apresentadas.

Um método de correcção, descrito pormenorizadamente, para uma melhoria na resposta do detector em energia foi implementado.

São apresentados neste trabalho imagens da distribuição espacial com discriminação dos diferentes elementos presentes em amostras diversas, com ampliações diferentes e variando alguns parâmetros do detector.

keywords

X-ray fluorescence imaging, gaseous detectors, microstructures, MHSP, Amplitude correction method.

abstract

In this work a new system for energy resolved X-ray fluorescence imaging is proposed. The system uses a detector that operates in a gaseous atmosphere, which is a recently developed microstructure, the MicroHole & Strip Plate (MHSP).

The MHSP is an electron multiplier, with two independent stages of amplification, one inside the holes and another near the anode. The characteristic X photons emitted by the sample are absorbed in the gas by photoelectric effect. The number of produced electrons in this interaction is proportional to the incident X photons energy. The primary cloud of electrons is then amplified in two separate stages, resulting in a final charge proportional to the energy of the detected X-rays.

The low cost detector is able to determine the X photons interaction position with the microstructure so, it is possible to obtain 2D images. The detector has an intrinsic position resolution around $125\mu\text{m}$, an energy resolution of about 825eV (FWHM) at 5.9keV and a count rate capability as high as 0.5MHz.

The fluorescence images are obtained by sample irradiation. The characteristic lines emitted by the sample are then focused towards the detector by using a pinhole placed between the sample and detector. It is then possible to obtain a elemental distribution map in samples.

The influence of pinhole on the position resolution was studied, since the diameter of the pinhole aperture and magnification are parameters that we have to take in to account when we intend to evaluate resolution.

For data acquisition, processing and visualization of results was developed a dedicated software in parallel with experimental studies, whose features and tools are also presented.

A correction method, described in detail, for an improvement of the detector response in terms of amplitude was implemented.

Images with elemental spatial discrimination are presented in different samples, with different magnifications and varying some parameters of the detector.

Os trabalhos realizados no âmbito deste mestrado deram origem a diversas publicações em revistas científicas e comunicações em congressos internacionais.

Publicações em revistas internacionais com avaliação

- J.F.C.A. Veloso, **A.L.M. Silva**, C. Oliveira, A. Gouvêa, H. Natal da Luz and J.M.F. dos Santos; "*X-ray fluorescence imaging based on a micropattern gas detector*". Submetido para publicação à revista Spectrochimica Acta B (2008)
- **A.L.M. Silva**, J.F.C.A. Veloso, C.A.B. Oliveira, A.L. Gouvêa, J.M.F. dos Santos and M.L. Carvalho; "*EDXF imaging of Pb depth penetration in glazed ceramics using a micropattern gas detector*". Submetido para publicação à revista Analytical Bioanalytical Chemistry (ABC) (2009)

Comunicações em congressos internacionais

- J.F.C.A. Veloso, **A.L.M. Silva**, C. Oliveira, A. Gouvêa, H. Natal da Luz and J.M.F. dos Santos; "*X-ray fluorescence imaging based on a micropattern gas detector*". Comunicação apresentada no Tenth Rio Symposium on atomic spectrometry; Setembro 7-12 2008; Salvador; Baía; Brasil.
- J.F.C.A. Veloso, **A.L.M. Silva**, C. Oliveira, A. Gouvêa, H. Natal da Luz and J.M.F. dos Santos; "*Energy Resolved X-ray fluorescence imaging based on a micropattern gas detector*". Comunicação apresentada no IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging, Special focus Workshop on X-Ray Micro Imaging of Materials, Devices, and Organisms; Outubro 19-25 2008; Dresden; Germany.

- **A.L.M. Silva**, J.F.C.A. Veloso, C.A.B. Oliveira, A.L. Gouvêa, J.M.F. dos Santos and M.L.Carvalho; "*EDXF imaging of Pb depth penetration in glazed ceramics using a micropattern gas detector*". Comunicação apresentada no TECHNART 2009 - Non-destructive and Microanalytical Techniques in Art and Cultural Heritage; Abril 27-30 2009; Athens; Greece.

Publicações e comunicações	i
Índice	iv
Lista de figuras	vi
Lista de tabelas	vii
Introdução	1
1 Princípios Físicos da Fluorescência de Raios X	3
1.1 Fluorescência de Raios X	3
1.1.1 Interação dos Raios X com a matéria	4
1.1.2 Efeito fotoelétrico e fluorescência de Raios X	6
1.1.3 Regras de selecção, linhas características e espectro de raio X	8
1.1.3.1 Linhas Características	8
1.1.3.2 Lei de Moseley e Séries Espectrais	9
1.1.3.3 Regras de Selecção	9
1.2 Efeito <i>Auger</i>	10
1.3 Fluorescência e efeito <i>Auger</i> como processos concorrentes	11
2 Sistemas de imagiologia por fluorescência de Raios X (XRFI)	13
2.1 Revisão dos sistemas de XRFI existentes	13
2.1.1 CCD + <i>pinhole</i>	13
2.1.2 Medipix2 + <i>pinhole</i>	14
2.1.3 XRFI de varrimento	16
2.2 Princípios de funcionamento do novo sistema de XRFI	16
2.2.1 <i>Setup</i> experimental	18
2.2.1.1 Detector - Princípios de funcionamento da MHSP	19
2.2.1.2 O <i>pinhole</i> e a sua influência na resolução espacial	21

3	<i>Software</i> para aquisição, processamento e visualização das imagens	25
3.1	fluoRADIX - O <i>software</i>	25
3.2	Método de correcção para a resposta do detector	29
4	Resultados e análise de resultados	35
	Conclusão	42
	Estudos futuros	43
	Referências	46

Lista de Figuras

1.1	Dependência do coeficiente de absorção mássico, μ , com a energia, para o tungsténio [1]	5
1.2	Processo de fluorescência de raios X: a) Efeito fotoeléctrico b) Emissão de um fóton X característico. c) Emissão de um novo fóton X característico. [2]	6
1.3	Variação do τ_{Mo} como função da energia dos fótons X. As descontinuidades de absorção K , L_1 , L_2 e L_3 são claramente visíveis [3]	8
1.4	Linhas características de raio X observadas na série espectral K [3]	10
1.5	Efeito <i>Auger</i> [2]	11
2.1	Esquema experimental do sistema de XRFI, proposto por <i>Vasin et al</i> (2007) [4]	14
2.2	Algoritmo para obtenção da imagem com selecção espectral [4]	15
2.3	PCB: a) Fotografia do PCB. Distribuição do b) Cu c) Sn d) Pb na placa PCB [5]	16
2.4	Esquema de um sistema de XRFI por varrimento [6]	17
2.5	a) Esquema do <i>setup</i> experimental para o sistema de XRFI proposto; b) Fotografia do <i>setup</i> experimental	18
2.6	Fotografia da MHSP 2D: a) vista de topo (tipo MSP) e b) vista da outra face (tipo GEM)	20
2.7	Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento da MHSP	21
2.8	Esquema do princípio de funcionamento da MHSP para a determinação da posição a 2D da interacção dos fótons X	22
2.9	a) Geometria associada à focagem dos raios X usando um <i>pinhole</i> [7]; b) Esquema em perspectiva de um colimador <i>pinhole</i> , de diâmetro d [8]	22
2.10	PRF: a) Cálculo analítico (normalizado à unidade); b) Simulação de Monte Carlo (normalizado à unidade); c) Gráfico correspondente ao cálculo analítico (normalizado à unidade) com pormenor ampliado - curvatura no topo da distribuição	24
3.1	Imagem da interface gráfica do <i>software</i> desenvolvido - fluoRADIX	26
3.2	Esquema ilustrativo do <i>software</i> desenvolvido - fluoRADIX. Botões de acesso a novas janelas gráficas com potencialidades diversas: a) Valores iniciais ; b) Projecção ; c) Escolher janela de energia	27

3.3	Definição gráfica da resolução em energia de um detector [9]	29
3.4	Espectros em cada área elementar definida: a) antes b) depois da correcção	31
3.5	Imagem de um <i>flood</i> obtido por irradiação de um alvo de Cu. Imagens correspondentes a espectro crú e corrigido para a mesma região de energias seleccionadas.	32
3.6	Espectro crú e corrigido. Melhoria na resolução em posição.	32
3.7	Janela Gráfica que permite fazer a correcção	33
3.8	Janela Gráfica para a construção da matriz correcção	33
4.1	a) Espectro com selecção das energias características dos elementos e correspondentes imagens monocromáticas: b) distribuição do Fe; c) distribuição do Ge. d) Imagem resultante da distribuição espacial dos elementos na amostra e fotografia da zona irradiada. e) Fotografia da amostra.	36
4.2	Resultados experimentais para uma amostra que consiste num substrato de Zr, uma anilha de aço inoxidável (na sua maioria Fe) e uma pequena amostra de Ge. Na Figura podem ver-se as imagens da distribuição de cada elemento individualmente: a) Fe, b) Ge, e c) Zr; e d) a imagem resultante - imagem que traduz um mapeamento da amostra em termos da distribuição conjunta dos elementos químicos presentes na mesma.	37
4.3	Amostra de um <i>Surface Mounted PCB</i> : Imagem de fluorescência da amostra com $M = 6$ (à esquerda); Fotografia da zona irradiada (à direita)	37
4.4	Amostras cerâmicas do séc. XVIII: a) Amostra A b) Amostra B	38
4.5	Resultados obtidos para o perfil da amostra A: imagem da distribuição do a) Fe e b) Pb na amostra. c) Imagem resultante da distribuição espacial conjunta dos elementos na amostra. d) Fotografia do perfil da amostra na zona irradiada.	39
4.6	Resultados obtidos para o perfil da amostra B: imagem da distribuição do a) Cu e b) Pb na amostra. c) Imagem resultante da distribuição espacial conjunta dos elementos na amostra. d) Fotografia do perfil da amostra na zona irradiada.	39
4.7	Resultados obtidos para superfície da amostra B. Imagens monocromáticas de cada elemento: a) Pb e b) Fe, individualmente. c) Imagem resultante da combinação das anteriores e d) fotografia da zona da amostra irradiada. e) Projecção em termos de intensidade de uma f) <i>cross section</i> seleccionada na imagem da distribuição do Pb.	40

Lista de Tabelas

1.1	Linhas características de raio X e os suas notações de acordo com a nomenclatura IUPAC e a nomenclatura <i>Siegbahn</i> [3]	9
-----	---	---

A técnica de imagiologia por fluorescência de raios X baseia-se em processos físicos complexos e assume-se como uma técnica poderosa em análises da distribuição espacial de elementos em materiais. Este método de análise elemental dos materiais demonstrou já uma grande eficácia e larga aplicabilidade com sistemas baseados em CCDs ou no dispositivo medipix2, bem como em sistemas de varrimento. São várias as aplicações destes sistemas em áreas como a biomedicina, a medicina, a análise de materiais que fazem parte do património cultural, a história de arte, entre outras.

Os recentes desenvolvimentos em detectores gasosos (*MicroPattern Gas Detectores* - MPGD) têm vindo a mostrar excelentes propriedades para imagiologia resolvida em energia, por funcionarem no regime de contagem fotão único.

No presente trabalho é proposto um novo sistema de imagiologia por fluorescência de raios X (XRFI), baseado num MPGD designado de *MicroHole & Strip Plate* (MHSP). Pretende-se assim estudar e testar as potencialidades do novo detector, desenvolvido por João Veloso, no ano 2000 [10], em análises elementais de materiais, por fluorescência de raios X, obtendo-se uma imagem 2D da distribuição dos elementos na mesma.

O sistema experimental é constituído por um tubo de raios X, usado para excitar os elementos da amostra, o detector, baseado na microestrutura 2D - MHSP, e um *pinhole* que direcciona a radiação de fluorescência para o detector. O uso do *pinhole* assume inúmeras vantagens, a maior das quais, segundo os princípios da óptica geométrica, a possibilidade de se obter imagens ampliadas da zona irradiada da amostra. Por outro lado, é importante ter em conta que o diâmetro da abertura do *pinhole* e o factor de magnificação obtido para a imagem, têm influência na resolução em posição do sistema, conforme será aprofundado na secção 2.2.1.2.

Um *software* adequado às necessidades do trabalho foi desenvolvido em paralelo com os estudos experimentais, sendo este ponto um dos grandes objectivos do mesmo. Deste modo passou a ser possível a aquisição, o processamento e a visualização dos resultados. Desenvolveu-se igualmente um método de correcção, capaz de corrigir a não uniformidade na resposta em energia do detector, melhorando assim a resolução em energia oferecida pelo mesmo.

Os resultados obtidos que aqui se apresentam, pretendem sobretudo demonstrar a aplicabilidade do novo sistema de XRFI proposto, assim como a sua sensibilidade e capacidade de aplicação em áreas diversas, estudo que continuará a ser desenvolvido posteriormente.

Princípios Físicos da Fluorescência de Raios X

1.1 Fluorescência de Raios X

Descobertos por Röntgen em 1978, os raios X foram inicialmente considerados um misterioso tipo de radiação, com propriedades muito diferentes da radiação electromagnética até então conhecida.

Das primeiras experiências que realizou, Röntgen concluiu que os raios X constituíam um tipo de radiação com elevado poder de penetração nos materiais. A região de Röntgen ou a radiação X situa-se na região do espectro electromagnético que se estende desde $10nm$ até comprimentos de onda mais baixos, cerca de $0,1nm$.

Nos dias de hoje os raios X são já bem conhecidos, estas ondas electromagnéticas de alta energia podem atravessar, com maior ou menor atenuação, quase todos os materiais. Por esta razão, os raios X são muito usados na medicina para obter imagens de ossos e órgãos internos. São também muito aplicados em áreas como a Biologia, a História de Arte e na Indústria.

Uma das técnicas mais usada nestas áreas, é a fluorescência de raios X (XRF), que consiste numa poderosa técnica, não destrutiva, e que permite, não só uma análise qualitativa (identifica os elementos presentes na amostra em estudo), mas também uma análise quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente na amostra [3]. A emissão de fotões X por átomos tem como precedente a ionização dos mesmos, podendo esta ionização ser realizada de várias formas:

- irradiação da amostra com raios γ provenientes de radionuclidos;
- irradiação com um feixe de raios X provenientes de um tubo de raios X, de um sincrotrão, etc;
- irradiação usando partículas (electrões, protões, partículas α , etc) com energia suficiente para ejectar electrões das camadas do átomo durante as colisões.

A radiação característica emitida pelos átomos ionizados aquando da sua relaxação, contém informação sobre a natureza e a abundância dos elementos químicos que constituem a amostra, conforme será descrito mais pormenorizadamente na secção 1.1.2 [3].

Este método é considerado por muitos, o método ideal para o estudo e análise de objectos em áreas como a História da Arte, isto é, objectos de grande valor artístico e arqueológico (como pinturas e esculturas), visto ser um método não destrutivo e capaz de uma análise precisa dos elementos químicos constituintes do objecto em estudo.

1.1.1 Interacção dos Raios X com a matéria

Quando um feixe de raios X atravessa a matéria, alguns fotões são absorvidos no interior do material ou desviados do seu trajecto inicial. Considere-se um feixe de raios X, monocromático (i.e., monoenergético) de intensidade I_0 que atravessa um material homogéneo. A intensidade do feixe, inicialmente I_0 , depois de atravessar uma espessura x do material, é reduzida para uma intensidade I_x , devido a fenómenos de absorção e dispersão. O processo de atenuação segue a lei de Beer-Lambert (equação 1.1):

$$\frac{dI}{I} = -\mu_{lin} dx \quad (1.1)$$

Após integração em ambos os membros, a equação 1.1 fica:

$$I_x = I_0 e^{-\mu_{lin} x} \quad (1.2)$$

O termo μ_{lin} é designado por coeficiente de atenuação linear do material e é constante para radiações com o mesmo comprimento de onda. A densidade do material é representada por ρ . A massa do material é dada por $m = \rho x$ e a equação 1.3 pode ser escrita do seguinte modo:

$$I_x = I_0 e^{-(\mu_{lin}/\rho)\rho x} \quad (1.3)$$

Considera-se que $\mu = \mu_{lin}/\rho$, logo:

$$I_x = I_0 e^{-\mu m} \quad (1.4)$$

O termo μ é denominado por coeficiente de atenuação mássico e é expresso em cm^2/g uma vez que se refere à massa de material por unidade de secção.

A diminuição da intensidade do feixe quando este atravessa a matéria deve-se essencialmente a dois processos:

- **Efeito fotoeléctrico**, isto é, absorção de um fotão X incidente e emissão de um fotoelectrão proveniente de uma orbital atómica. Este processo dá origem à fluorescência de raios X (descrita na secção 1.1.2) pelo rearranjo dos electrões nas orbitais atómicas, e também ao efeito Auger (descrito na secção 1.2).
- Dispersão dos fotões incidentes em todas as direcções pela sua colisão com os átomos constituintes do material. Os fotões podem dispersar com menor energia (dispersão in-

coerente ou *efeito de Compton*) ou energia igual à do fóton incidente (dispersão coerente ou *efeito de Rayleigh*).

A figura 1.1 mostra um gráfico da dependência do coeficiente mássico de atenuação do Tungsténio com a energia, para energias entre 1keV e 1MeV .

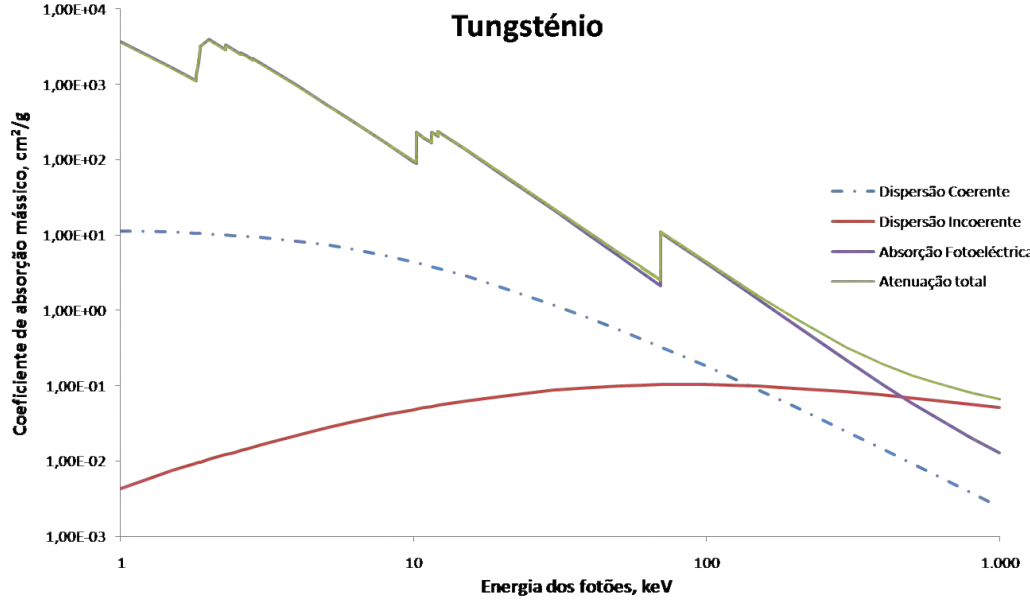


Figura 1.1: Dependência do coeficiente de absorção mássico, μ , com a energia, para o tungsténio [1]

Para energias entre 1 e 100 keV o coeficiente mássico de absorção fotoelétrica é muito superior ao coeficiente mássico de dispersão. Por este motivo o coeficiente mássico de atenuação reflecte na sua maioria as propriedades do efeito fotoelétrico. Para um dado elemento como por exemplo o tungsténio (W), o coeficiente mássico de absorção fotoelétrica (τ) cresce rapidamente com o comprimento de onda, o qual indica que a probabilidade de um electrão ser ejectado de um átomo aumenta à medida que a energia diminui, dentro de certos limites, esses limites são algumas descontinuidades claramente visíveis no gráfico da figura 1.1. As descontinuidades observadas na curva de absorção estão relacionadas com as energias críticas de ionização. À medida que a energia aumenta, a radiação incidente é absorvida ionizando as camadas mais internas do átomo [11].

Para materiais com baixo número atómico (Z) a atenuação dos raios X de uma dada energia é menor em comparação com materiais que possuam um elevado número atómico. Para o mesmo material os raios X de elevada energia são menos atenuados que os de baixa energia [3, 12].

O coeficiente de absorção mássica ($\mu(M)$) de um dado material M que consiste numa mistura de vários elementos químicos, pode ser calculado através do coeficiente de atenuação mássico dos n elementos constituintes do material, como mostra a equação 1.5 [3]:

$$\mu(M) = \sum_{i=1}^n w_i \mu_i \quad (1.5)$$

Onde, μ_i é o coeficiente mássico de atenuação do elemento puro i e w_i é a fracção mássica do elemento na amostra considerada.

A absorção da radiação na matéria é o resultado do efeito cumulativo de vários processos de interacção dos fotões com a matéria, como o efeito fotoeléctrico e os efeitos de dispersão, referidos anteriormente [3]. Deste modo, o coeficiente de atenuação μ_i de cada elemento i , pode ser descrito pela relação:

$$\mu_i = \tau_i + \sigma_i \quad (1.6)$$

onde, τ_i representa o coeficiente mássico de absorção fotoeléctrico e σ_i o coeficiente mássico de dispersão. Os coeficientes de atenuação referidos são dependentes da energia (ou do comprimento de onda, λ). Excepto nas zonas de descontinuidade de absorção, μ , é aproximadamente proporcional a $Z^4\lambda^3$, tal como Bragg e Pierce demonstraram no ano de 1914 [3, 12, 13].

1.1.2 Efeito fotoeléctrico e fluorescência de Raios X

No processo de absorção fotoeléctrica, um fotão é absorvido por um átomo, sendo emitido um electrão (ver Figura 1.2 a). Parte da energia do fotão é usada para "vencer" a energia de ligação do electrão, ϕ , e a restante é transferida para o mesmo sob a forma de energia cinética. Após a interacção, o átomo fica num estado altamente excitado devido à lacuna deixada pelo electrão numa das suas orbitais. O átomo retorna imediatamente a uma configuração electrónica estável emitindo um fotão de raio X característico [7] e/ou um electrão de *Auger*, conforme será abordado, mais detalhadamente, na secção 1.2.

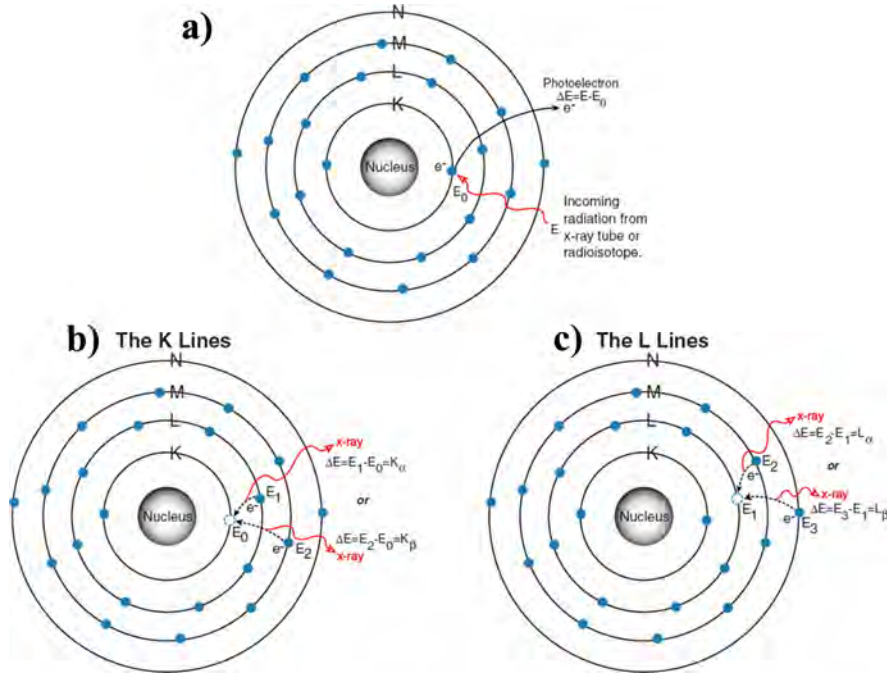


Figura 1.2: Processo de fluorescência de raios X: a) Efeito fotoeléctrico b) Emissão de um fotão X característico. c) Emissão de um novo fotão X característico. [2]

O primeiro processo referido designa-se por fluorescência de raios X (XRF) e encontra-se ilustrado na Figura 1.2. Um electrão da camada K é ejectado de um átomo por uma fonte

externa de raios X, criando uma lacuna na camada (Figura 1.2 a)). Um electrão da camada L ou M (mais exteriores) preenche o lugar vago. Durante o processo o átomo emite um fóton X, com energia igual à diferença de energia do electrão em cada uma das camadas, característico do elemento químico considerado e cria uma nova lacuna na camada de onde partiu o electrão (Figura 1.2 b)). Quando é criada uma lacuna na camada L , na excitação primária ou nas seguintes, um electrão da camada M ou N ocupa esse lugar. O átomo emite radiação característica do elemento químico e uma nova lacuna é criada na camada de onde se deslocou o electrão (Figura 1.2 c)) [2].

A absorção fotoelétrica só ocorre caso a energia do fóton, E , seja igual ou superior à energia de ligação, ϕ , do electrão.

Uma vez que o efeito de absorção fotoelétrica pode ocorrer em cada um dos níveis de energia excitáveis do átomo, a secção eficaz de ionização atómica total (probabilidade de ocorrência de um processo de ionização, quando um fóton interage com um átomo), τ_{a_i} é a soma das contribuições de cada sub-camada [12], ou seja:

$$\begin{aligned}\tau_{a_i} &= \tau_{a_{i,K}} + \tau_{a_{i,L}} + \tau_{a_{i,M}} + \dots \\ &= \tau_{a_{i,K}} + (\tau_{a_{i,L1}} + \tau_{a_{i,L2}} + \tau_{a_{i,L3}}) + (\tau_{a_{i,M1}} + \dots + \tau_{a_{i,M5}}) + \dots\end{aligned}\quad (1.7)$$

Uma interpretação mais refinada da curva de absorção é obtida considerando o coeficiente mássico τ proporcional a τ_a e obviamente deve incluir todas as probabilidades de ionização e todos os níveis de energia do átomo. Na Figura 1.3 apresenta-se a secção eficaz de ionização atómica total, do molibdénio (Mo), com a energia. Para energias elevadas, por exemplo acima de $50keV$ a probabilidade de ejectar electrões da camada K é bastante reduzida [3]. À medida que diminui a energia dos fótons de raios X, a secção eficaz aumenta, uma vez que os raios X de baixa energia, embora não tenham mais a capacidade de ionizar electrões da camada K , continuam a interagir com os electrões menos ligados do átomo, como os da camada L e M .

As descontinuidades na secção eficaz de ionização atómica são usualmente designadas por descontinuidades de absorção. A razão entre dois coeficientes de absorção numa dada descontinuidade é designada por *Absorption Jumps* e dada por [13]:

$$r_K = \frac{\tau_K + \tau_{L1} + \tau_{L2} + \tau_{L3} + \dots}{\tau_{L1} + \tau_{L2} + \tau_{L3} + \dots}\quad (1.8)$$

A fracção da absorção total associada a um dado nível para um intervalo de comprimentos de onda, designa-se por *Jump Factor* e é calculada do seguinte modo [13]:

$$J_K = \frac{r_K - 1}{r_K} = \frac{\tau_K}{\tau_K + \tau_{L1} + \tau_{L2} + \tau_{L3} + \dots}\quad (1.9)$$

A dimensão da descontinuidade e dos *Jump Factors* pode ser interpretada em termos da probabilidade que um fóton tem de ser absorvido pelo átomo (não entrando em conta com a dispersão).

Sendo o processo de XRF o resultado de uma absorção selectiva de radiação, seguida por uma emissão espontânea, é necessário que o processo de absorção seja eficiente. Um

elemento pode ser determinado com elevada sensibilidade através da XRF quando o espectro da radiação de excitação tem o seu máximo de intensidade a uma energia acima da descontinuidade K do elemento de forma que a intensidade da emissão de fluorescência seja máxima [3].

1.1.3 Regras de selecção, linhas características e espectro de raio X

1.1.3.1 Linhas Características

Os fótons de raios X característicos são produzidos quando, após a ejeção de um electrão de uma orbital do átomo, o mesmo fica num estado excitado e tende a baixar a sua energia. De modo a promover a estabilização, um electrão de uma camada mais externa do átomo migra para a lacuna na camada interna (transição atómica), libertando neste processo uma bem determinada e muito precisa quantidade de energia na forma de fóton X. Cada elemento químico presente numa amostra, produz assim uma série de linhas características, isto porque que os níveis de energia das diversas orbitais são diferentes para cada elemento e portanto, as transições serão também diferentes. É reproduzido assim um feixe de radiação característica que provêm da amostra [7]. Segundo a nomenclatura IUPAC *, as linhas características que representam transições atómicas da orbital L_3 até à camada K , designam-se por transições $K - L_3$. No entanto a mesma transição é usualmente designada por linha $K_{\alpha 1}$ (nomenclatura de *Siegbahn*); similarmente, os raios X de fluorescência que resultam da transição $L_3 - M_5$ são mais conhecidos por fótons $L_{\alpha 1}$ [3, 12]. Na nomenclatura *Siegbahn*, as transições são definidas pela camada de chegada, o índice α , β , γ , etc, indicam a camada de origem e o índice numérico a orbital de origem do electrão que sofre a transição. A tabela 1.1 mostra uma lista das linhas de raios X observadas e os correspondentes nomes IUPAC e *Siegbahn*.

* International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC

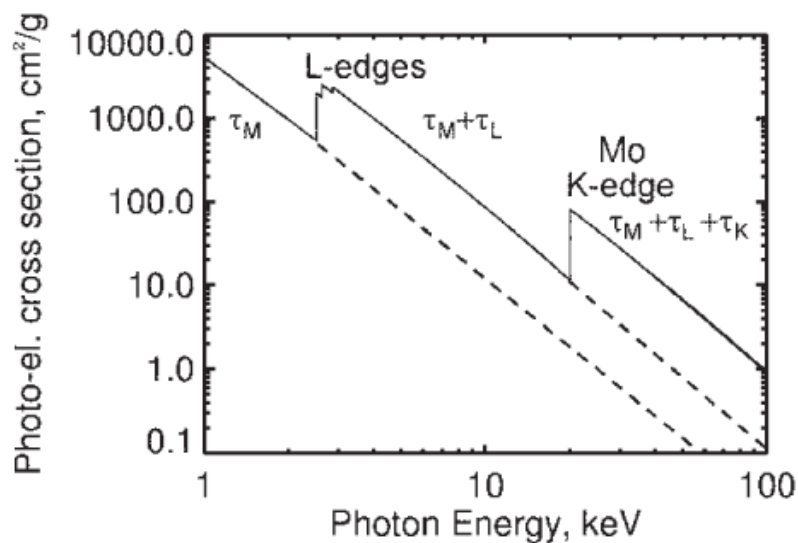


Figura 1.3: Variação do τ_{Mo} como função da energia dos fótons X. As descontinuidades de absorção K , L_1 , L_2 e L_3 são claramente visíveis [3]

Tabela 1.1: Linhas características de raio X e os suas notações de acordo com a nomenclatura IUPAC e a nomenclatura *Siegbahn* [3]

Série	Nome IUPAC	Nome Siegbahn
linhas - K	$K - L_3$	$K_{\alpha 1}$
	$K - L_2$	$K_{\alpha 2}$
	$K - M_3$	$K_{\beta 1}$
	$K - M_2$	$K_{\beta 3}$
linhas - L_3	$L_3 - M_5$	$L_{\alpha 1}$
	$L_3 - M_4$	$L_{\beta 2,15}$
	$L_3 - N_{5,4}$	L_l
	$L_3 - M_1$	L_{η}
	$L_3 - N_1$	$L_{\beta 6}$
linhas - L_2	$L_2 - M_4$	$L_{\beta 1}$
	$L_2 - N_4$	$L_{\gamma 1}$
	$L_2 - M_1$	L_{η}
	$L_2 - O_1$	$L_{\gamma 6}$
linhas - L_1	$L_1 - M_3$	$L_{\beta 3}$
	$L_1 - M_2$	$L_{\beta 4}$
	$L_1 - N_3$	$L_{\gamma 3}$
	$L_1 - N_2$	$L_{\gamma 2}$
linhas - M	$M_5 - N_7$	$M_{\alpha 1}$
	$M_5 - N_6$	$M_{\alpha 2}$
	$M_5 - N_6$	M_{β}

1.1.3.2 Lei de Moseley e Séries Espectrais

Moseley, um físico inglês, descobriu em 1913, uma relação semi-empírica entre a frequência da radiação emitida, ν , e o número atômico, Z , para cada série espectral (um grupo de linhas homólogas, e.g., linhas K_{α} ou K_{β} , de todos os elementos). A lei de Moseley é descrita matematicamente pela expressão 1.10), ou em termos do comprimento de onda, pela expressão 1.11 [7]:

$$\nu = Q(Z - \sigma)^2 \quad (1.10)$$

$$\lambda^{1/2} = C(Z - \sigma) \quad (1.11)$$

Q e C são constantes de proporcionalidade e σ é a chamada constante de blindagem. Para a série espectral K_{α} , σ assume um valor próximo de um, desviando-se apenas para elementos com número atômico inferior ao do Alumínio [11].

1.1.3.3 Regras de Selecção

De acordo com a teoria quântica, existem transições radiativas permitidas e outras proibidas entre estados excitados do átomo, de acordo com algumas regras de selecção. Na realidade só quando os níveis inicial e final obedecem às chamadas regras de selecção é que uma dada transição é permitida. As regras de selecção são as seguintes [12]:

- A variação do número quântico principal deverá ser maior ou igual a 1, i.e., $\Delta n \geq 1$.
- A variação do número quântico angular deverá ser ± 1 , i.e., $\Delta l = \pm 1$.
- A variação do momento angular total deverá ser ± 1 ou 0, i.e., $\Delta j = \pm 1$ ou 0.

Deste modo, qualquer transição que não obedeça a estas regras de selecção é uma transição proibida. Por exemplo, se considerarmos a série espectral K, só as transições $L_2 \rightarrow K$ e $L_3 \rightarrow K$ são permitidas, bem como os pares de transições equivalentes que se iniciam nas camadas M e N, conforme mostra a Figura 1.4.

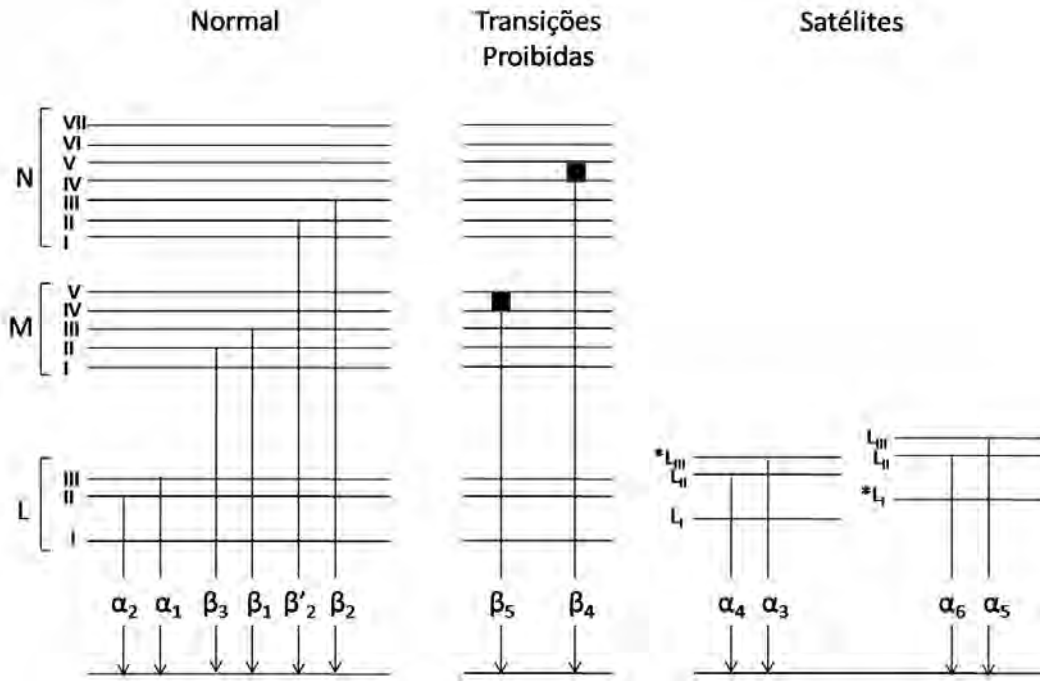


Figura 1.4: Linhas características de raio X observadas na série espectral K [3]

Como em qualquer regra há exceções, por vezes são observadas transições com $\Delta l = -2$ ou 0 e $j = -2$, mas nesses casos a probabilidade de ocorrência é muito baixa e além disso as transições são fracas. No caso de átomos multi-ionizados acontece ainda o aparecimento de linhas usualmente designadas por "satélites" [11].

1.2 Efeito Auger

A relaxação de um átomo no estado excitado, não está necessariamente relacionada com a emissão de um fóton. Através de um processo complexo da mecânica quântica, a energia pode ser transferida para outro electrão, o qual é ejectado do átomo com uma energia cinética, E_{kin} dada por [14, 13]: $E_{kin} = E_{ExcitedState} - E_{GroundState} - E_{Binding}$, onde $E_{ExcitedState}$ representa a energia do electrão no estado excitado, $E_{GroundState}$ é a energia do electrão no estado inicial em que se encontra e $E_{Binding}$ a energia de ligação entre as camadas envolvidas na transição electrónica. O processo envolve três electrões, o primeiro é um fotoelectrão, o qual é ejectado quando o fóton incidente é absorvido. Durante o subsequente processo de relaxação, um outro

electrão preenche a lacuna deixada pelo primeiro libertando, durante a transição, uma energia igual a $E_{ExcitedState} - E_{GroundState}$ que é transferida para um terceiro electrão que está ligado ao átomo por uma energia igual à $E_{Binding}$ [13]. A este terceiro electrão, ejectado do átomo, dá-se o nome de electrão de *Auger*. Note-se que o modelo quântico nega a existência de estados intermédios separados durante a relaxação, tratando a relaxação e a emissão de um electrão *Auger* como um único processo.

O efeito *Auger* (Figura 1.5) é um processo concorrente do processo de fluorescência de raios X, como se verá na secção 1.3.

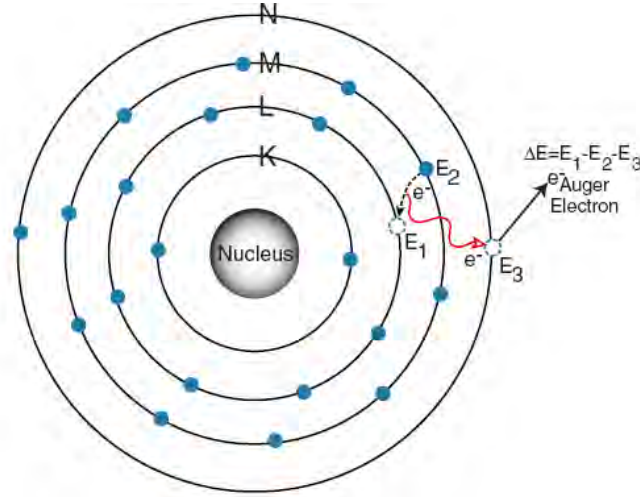


Figura 1.5: Efeito *Auger* [2]

1.3 Fluorescência e efeito *Auger* como processos concorrentes

A emissão de fótons característicos e a emissão de electrões *Auger* são processos concorrentes aquando da libertação do excesso de energia de um átomo, durante uma transição electrónica. Ambos os processos têm uma certa probabilidade de ocorrer. Não é possível determinar qual dos processos ocorrerá para um átomo específico, no entanto é possível prever a probabilidade de ocorrer emissão de um fóton X característico [14]. A esta probabilidade dá-se o nome de rendimento de fluorescência, ω :

$$\omega = \frac{N}{n} \quad (1.12)$$

Onde n é o número de fótons primários que induziram a ionização num determinado nível ou o número de fótons secundários que consequentemente foram emitidos e N o número de fótons secundários que efectivamente abandonaram o átomo. A diferença entre n e N , $n - N$, é o número de fótons secundários que foram absorvidos no interior do átomo por outro processo (efeito *Auger*).

O rendimento *Auger*, a , e o rendimento de fluorescência, ω , complementam-se mutuamente, i.e., $\omega + a = 1$ [14]. Estudos experimentais e teóricos mostram que os dois rendimentos são função do número atómico do elemento e da camada (ou sub-camada) de origem do electrão que sofre a transição. Para os elementos leves ($Z < 20$), a produção de electrões

Auger é predominante durante a relaxação acima da ionização da camada K ($\omega_K < 0.2$), enquanto que os elementos médios e pesados relaxam preferencialmente de uma forma radiativa ($0.2 < \omega_K < 1.0$). Sabe-se também que ω diminui à medida que a camada aumenta, i.e., $\omega_K \gg \omega_L \gg \omega_M \gg \dots$, e que os valores de ω_K são mais precisos (por contemplar só um nível), do que o ω_L , ω_M , ω_N , etc (que envolvem uma média dos vários níveis da camada correspondente)[14].

Sistemas de imagiologia por fluorescência de Raios X (XRFI)

2.1 Revisão dos sistemas de XRFI existentes

De todos os métodos usados no estudo da composição elemental dos materiais, a fluorescência de raios X distingue-se pela sua natureza não destrutiva. Durante os últimos anos, têm sido desenvolvidos sistemas de análise da distribuição de elementos químicos em amostras (mapeamento espacial da distribuição dos elementos em materiais), usando a técnica de fluorescência de raios X associada a sistemas de imagem - Imagiologia por Fluorescência de Raios X (XRFI) [4, 5, 6].

2.1.1 CCD + *pinhole*

No ano de 2007, Vasin veio propor um sistema de imagiologia por fluorescência de raios X com resolução em energia. Este sistema é constituído por um tubo de raios X estático, um *pinhole* e uma câmara CCD (*Charge Coupled Device*) [4].

Uma amostra (material com uma composição química variada) é irradiada por uma fonte externa de raios X (tubo de raios X com um ânodo de molibdénio) [4]. A amostra fluoresce, emitindo radiação X característica dos elementos presentes na mesma. Um *pinhole* (colimador) é usado para a obtenção da imagem da área da amostra irradiada, numa câmara CCD [4], como é possível verificar no esquema do *setup* experimental da Figura 2.5.

O CCD consiste numa matriz de 1242×1152 elementos discretos de imagem (pixéis) feitos de cristais de silício (fotodíodos), num único chip que constitui um circuito integrado.

A câmara CCD usada no referido sistema permite a "gravação" da radiação característica da série espectral *K* de elementos com número atómico entre 19 e 42 e da série espectral *L* de elementos com número atómico entre 48 e 95, por ser sensível a um intervalo de energias desde os 3 aos 20keV [4].

De modo a registar a informação espectral com a câmara CCD é necessário operar no modo *single photon-counting*. Este regime implica uma selecção da correlação da intensidade de radiação registada e o tempo de exposição do frame, de modo a obter-se o mínimo de

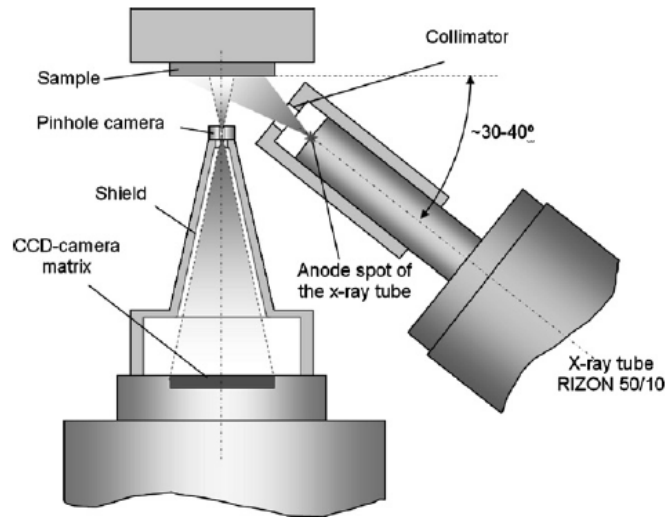


Figura 2.1: Esquema experimental do sistema de XRFI, proposto por *Vasin et al* (2007) [4]

probabilidade de serem registados dois fotões de raios X no mesmo elemento matricial do CCD durante a aquisição, num único frame.

Neste caso, o valor da carga registada por cada elemento da matriz CCD será proporcional à energia de um único fotão. Deste modo, a distribuição de amplitude de cargas recolhidas nos elementos activos de toda a matriz CCD corresponde ao espectro de energia.

A desvantagem do sistema proposto está relacionada com o facto de não ser viável o uso de uma taxa de contagem elevada (de modo a manter o regime de *single-photon*), bem como o uso de uma taxa de contagem muito reduzida devido à razão sinal/ruído (SNR) [4, 5].

Em cada frame (aquisição durante um intervalo de tempo fixo) é gravada a carga que chega a cada um dos elementos da matriz, para o mesmo intervalo de tempo. Após a recolha da informação, todos os frames são somados. Seleccionando no espectro intervalos de energia correspondentes à energia característica de cada elemento químico presente na amostra (picos na distribuição de amplitudes), é possível obter-se uma imagem monocromática da distribuição do mesmo [4, 5]. A repetição do mesmo procedimento para todos os picos do espectro, permite obter imagens monocromáticas dos restantes elementos constituintes da amostra, sendo que cada imagem reflecte a distribuição espacial de um elemento químico específico na superfície da amostra [5].

Deste modo, correlacionando todas as imagens monocromáticas é possível obter o mapa topográfico da distribuição dos elementos na superfície da amostra. O processo descrito anteriormente encontra-se esquematizado na Figura 2.2.

2.1.2 Medipix2 + *pinhole*

No ano de 2008, um novo sistema de imagiologia por fluorescência de raios X foi proposto por Tichy [5]. O sistema desenvolvido usa detectores de contagem de fotão único, como o Medipix2 e o Timepix, dispositivos desenvolvidos numa colaboração internacional no CERN.

O Medipix2 é um dispositivo de silício (semicondutor), constituído por um sensor ligado a um chip *read-out*. O sensor consiste numa matriz de 256×256 eléctrodos (os píxeis).

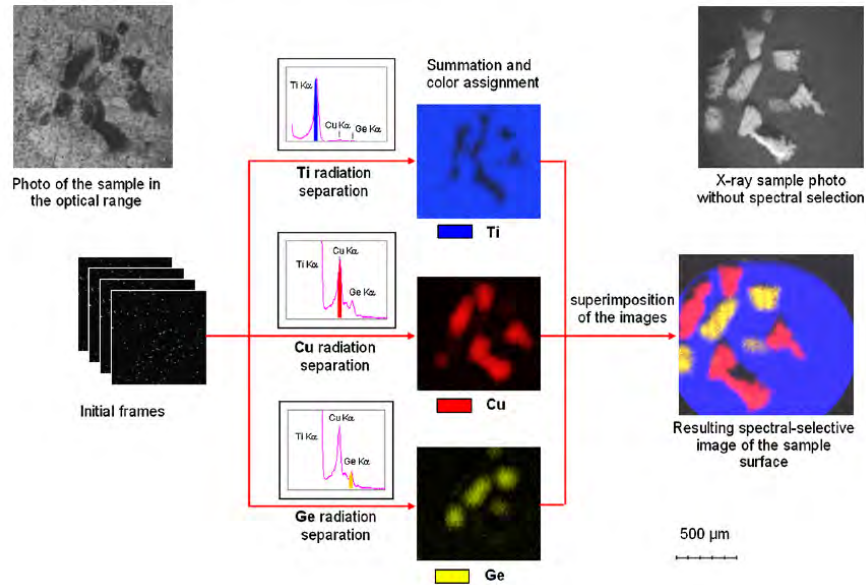


Figura 2.2: Algoritmo para obtenção da imagem com selecção spectral [4]

Cada eléctrodo, com uma área de cerca de $55 \times 55 \mu\text{m}^2$, encontra-se ligado ao chip *read-out*, funcionando ele próprio como um canal analizador constituído também por um dispositivo de contagem digital, o qual permite a contagem individual dos fotões [5].

O sistema experimental é, neste caso, composto por um tubo de raio X com um ânodo de tungstênio, um *pinhole* e um detector, no caso, o Medipix2.

A resolução em energia do detector Medipix2 não é, de facto, suficiente para se proceder à identificação de radiação característica em cada pixel. Deste modo, e no seguimento do seu trabalho, Tichy propôs um método para superar esta desvantagem. O método compreende duas fases: numa primeira fase (calibração) é medida a resposta espectroscópica de cada pixel, em termos da radiação característica dos elementos individuais, presentes numa amostra conhecida; numa segunda fase, um espectro complexo de uma amostra desconhecida, é medido e então decomposto em espectros dos elementos individuais [5].

Deste modo, apesar da resolução em energia não ser suficiente para identificação das linhas características dos elementos individuais, o método proposto para a decomposição do espectro permite o uso deste tipo de dispositivos em análises de fluorescência de raios X. O espectro de cada pixel é a combinação linear dos espectros obtidos para cada elemento podendo, posteriormente, andar-se no sentido inverso. Assim, é possível obterem-se imagens da distribuição espacial dos elementos em amostras (Figura 2.3)[5].

Usando como amostra um PCB (*printed circuit board*) o sistema foi testado, tendo-se obtido a imagem da Figura 2.3. No circuito PCB usado, as linhas condutoras são feitas de cobre (Cu). As junções soldadas são constituídas aproximadamente por 60% de estanho (Sn) e 40% de chumbo (Pb). A junção central é feita de chumbo puro e a placa é feita de um material que, em princípio, é transparente aos raios X.

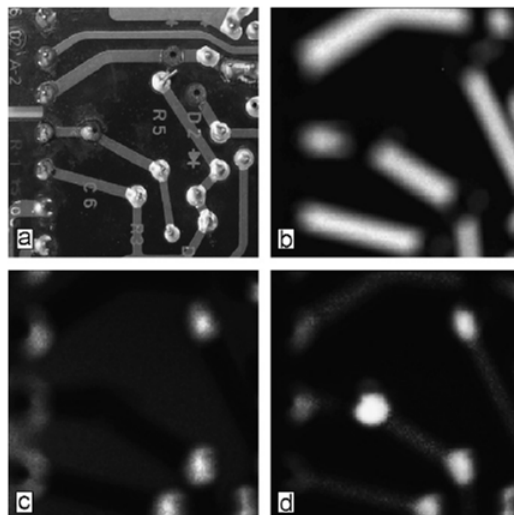


Figura 2.3: PCB: a) Fotografia do PCB. Distribuição do b)Cu c)Sn d)Pb na placa PCB [5]

2.1.3 XRFI de varrimento

A técnica de imagiologia por fluorescência de raios X permite obter uma imagem da distribuição dos elementos numa amostra. Em certas aplicações, como por exemplo o mapeamento de contaminantes com baixo número atómico em bolachas de silício (Si), a informação espacial é de interesse considerável. Nestes casos, é usual realizar-se o varrimento da amostra com um feixe de raios X colimado - XRFI de varrimento (ver Figura 2.4) [6]. Este método permite a obtenção de imagens com boa resolução espacial.

São inúmeras as aplicações de sistemas deste tipo em áreas como a medicina e a biomedicina. A possibilidade de análise da distribuição de metais em amostras revelou ser uma mais valia no que diz respeito, por exemplo, ao estudo do desenvolvimento de doenças como Alzheimer, Parkinson e outras doenças degenerativas e cardiovasculares. Sabe-se que a doença de Alzheimer, por exemplo, está associada a concentrações relativamente elevadas de metais REDOX (Fe, Cu e Zn) no cérebro [6]. Além das referidas aplicações médicas existem ainda muitas outras possibilidades de aplicações biológicas, como a identificação do chumbo e outros metais nos ossos, metais pesados nos peixes e em plantas, bem como outras aplicações em áreas como a história da arte e análises de objectos que fazem parte do património cultural.

2.2 Princípios de funcionamento do novo sistema de XRFI

Os *MicroPattern Gas Detectors* (MPGDs) têm vindo a mostrar excelentes propriedades na detecção da radiação em regime de contagem de fóton único e em aplicações da técnica de imagiologia por fluorescência de raios X resolvida em energia.

O princípio físico de funcionamento que lhes está subjacente não permite uma excelente resolução em energia quando em comparação com os sistemas referidos na secção 2. Apesar desse facto, os MPGDs são capazes de uma resolução em energia razoável e possuem uma série de características que competem favoravelmente com os sistemas existentes revistos, nomeadamente:

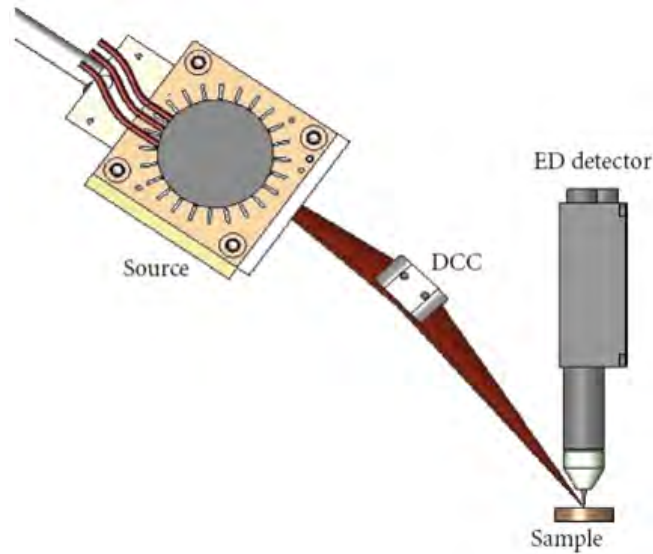


Figura 2.4: Esquema de um sistema de XRFI por varrimento [6]

1. Campo de visão total;
2. Possibilidade de eliminação do fundo devido ao ruído electrónico, permitido pela possibilidade de se estabelecer um limite mínimo de amplitude de detecção (*threshold*);
3. Gama dinâmica ilimitada, podendo o contraste ser ajustado na imagem;
4. Possibilidade de elevada taxa de contagem ($> 1MHz/mm^2$);
5. Capacidade de detecção de raios X de baixa energia ($< 1keV$), consequência do elevado ganho;
6. Possibilidade de larga área de detecção ($> 10 \times 10cm^2$);
7. Versatilidade e portabilidade;
8. Baixo custo.

Das características referidas, a 1, 4, 6, 7, 8 e 9 podem ser favoravelmente comparadas com os sistemas de varrimento, enquanto que a 2, 3, 4, 6, 7 e 9 se comparam favoravelmente ao sistema baseado no CCD e a 5, 7, bem como a resolução em energia são superiores relativamente ao sistema que usa o medipix2.

Neste trabalho propõe-se um novo sistema de imagiologia por fluorescência de raios X, baseado num MPGD, designado por *MicroHole & Strip Plate* que opera numa atmosfera de xenon puro. As características da MHSP incluem:

1. Elevado ganho ($\approx 5 \times 10^4$);
2. Resolução em energia intrínseca de cerca de 14% ($825eV$) @ $5.9keV$ X-rays;
3. Resolução em posição de cerca de $125\mu m$;

4. Possibilidade de uma taxa de contagem de cerca de $0.5\text{MHz}/\text{mm}^2$;
5. Campo de visão de $28 \times 28\text{mm}^2$

2.2.1 Setup experimental

O sistema de XRFI desenvolvido é constituído por um tubo de raios X com um ânodo de molibdénio (o qual se comporta como uma fonte de radiação externa e promove a excitação dos átomos da amostra), um *pinhole* e um detector gasoso baseado numa microestrutura, conhecida por MHSP (*MicroHole & Strip Plate*), cujo funcionamento será abordado na secção 2.2.1.1 [15].

Os raios X emitidos pelo tubo irradiam a amostra segundo um ângulo de aproximadamente 45° e excitam os elementos químicos que a constituem, de tal modo que estes emitem isotropicamente radiação característica de fluorescência. Os fótons X emitidos são focados por um *pinhole* e direccionados para o detector, conforme mostra a figura esquemática do *setup* experimental, Figura 2.5.

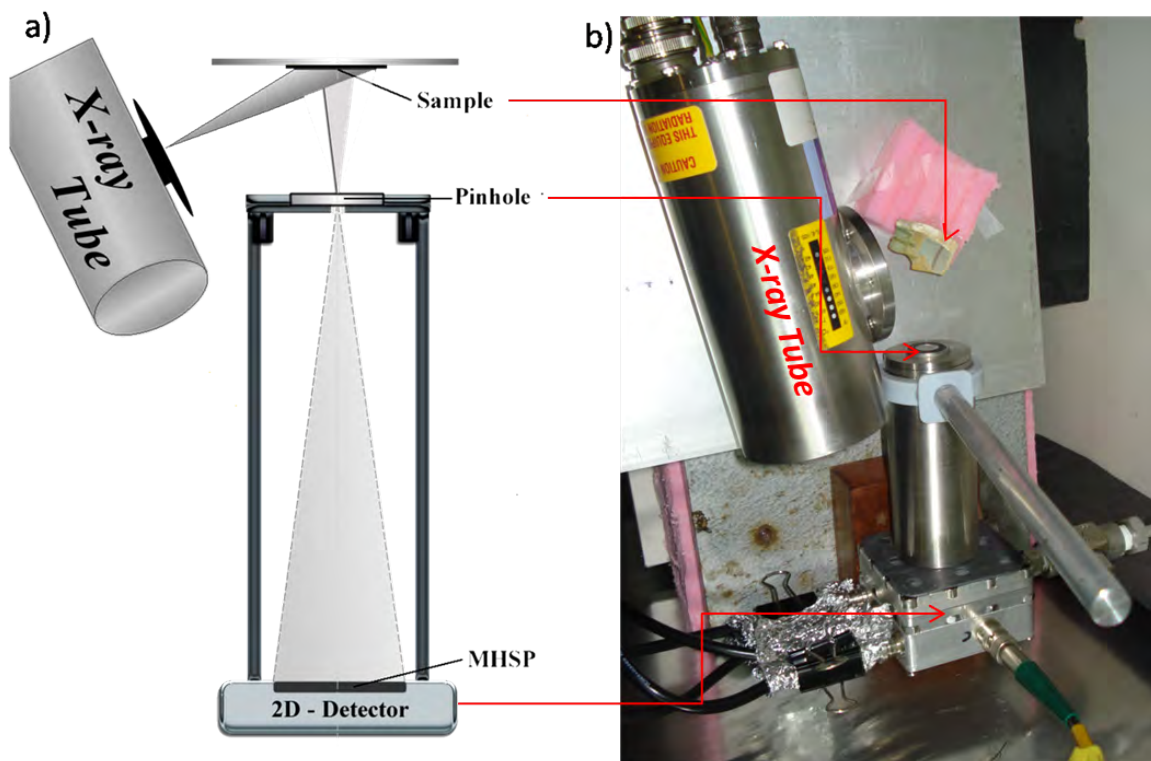


Figura 2.5: a) Esquema do *setup* experimental para o sistema de XRFI proposto; b) Fotografia do *setup* experimental

Sendo o detector capaz de registar a posição de interacção dos fótons X e a sua energia, é possível obter-se um mapeamento da distribuição dos elementos da amostra, seleccionando a energia dos fótons característicos de raios X que compõem a imagem, usando para isso um *software* apropriado (ver capítulo 3).

Durante as medições efectuadas variou-se a tensão e a corrente no tubo de raio X, desde $10kV$ a $30kV$ e desde $0,1mA$ até cerca de $1mA$, respectivamente, dependendo da composição da amostra e da distância amostra-*pinhole*-detector [15].

As diferentes ampliações da imagem são dadas pelos princípios de óptica geométrica do *pinhole*, os quais serão mais detalhadamente abordados na secção 2.2.1.2.

O *pinhole* é suportado por um tubo telescópico, construído para o efeito, o qual permite variar a distância entre o mesmo e o detector, variando assim a ampliação da imagem obtida. Além da referida funcionalidade de suporte, o tubo evita também a detecção de fótons de raios X não desejáveis, isto é, todos aqueles que não provêm directamente da amostra ou que não atravessam o orifício do *pinhole* [15].

2.2.1.1 Detector - Princípios de funcionamento da MHSP

A *Micro-Hole & Strip Plate* é uma microestrutura que combina duas numa só, a GEM (*Gas Electron Multiplier*) e a MSP (*MicroStrip Plate*).

A primeira (GEM) surgiu no ano de 1996 tendo sido desenvolvida por Fabio Sauli [16]. Esta microestrutura é constituída por uma película fina de *Kapton*® (polímero isolador), com um filme metálico fino de ambos os lados. Ao longo de toda a película encontram-se periodicamente dispostos buracos circulares bicónicos submilimétricos, que a atravessam em toda a sua espessura. A GEM permite uma amplificação da carga em avalanche que resulta da focagem e da aceleração dos electrões para o interior dos buracos, onde o campo eléctrico é muito intenso.

A MSP, desenvolvida por Antone Oed no ano de 1988 [17] consiste numa microestrutura que integra uma série de pequenas fitas metálicas (eléctrodos) dispostos num substrato isolador. A aplicação de um campo eléctrico apropriado nos eléctrodos, por polarização dos mesmos, permite a focagem dos electrões para os ânodos durante a qual se dá uma amplificação da carga em avalanche.

No ano de 2000, surge um novo tipo de microestrutura desenvolvida por João Veloso [10], a *Micro-Hole & Strip Plate* (MHSP). Esta microestrutura integra, num só dispositivo, dois estágios de amplificação de carga independentes. A primeira amplificação (tipo GEM) ocorre no interior dos buracos. Os electrões que emergem dos buracos são direccionados para os ânodos onde são novamente multiplicados, num segundo estágio de amplificação de carga (tipo MSP) [18, 19]. Tal como a GEM, a MHSP é fabricada com tecnologia *printed circuit board* a partir de uma película de *Kapton*® (polímero isolador) com cerca de $50\mu m$ de espessura, coberta por um filme metálico fino, de cobre, com cerca de $5\mu m$ de espessura, nas duas faces. O detector usado possui uma janela de detecção com $28 \times 28 mm^2$ e uma zona de absorção/deriva de $3mm$, preenchida com xenon (Xe) puro à pressão atmosférica.

Na face inferior, a MHSP apresenta uma estrutura de microfistas idêntica à de uma MSP (que constituem os eléctrodos, cátodos e ânodos, dispostos de forma intercalada). A microestrutura apresenta um padrão de buracos circulares bicónicos, dispostos periodicamente (tipo GEM), ao longo da estrutura, os quais atravessam as fitas correspondentes aos cátodos, dispostas na face inferior da MHSP. Na face superior existem microfistas que acompanham a periodicidade dos buracos [20, 21]. A Figura 2.6 mostra uma fotografia das duas faces da microestrutura, a face tipo MSP e a face tipo GEM.

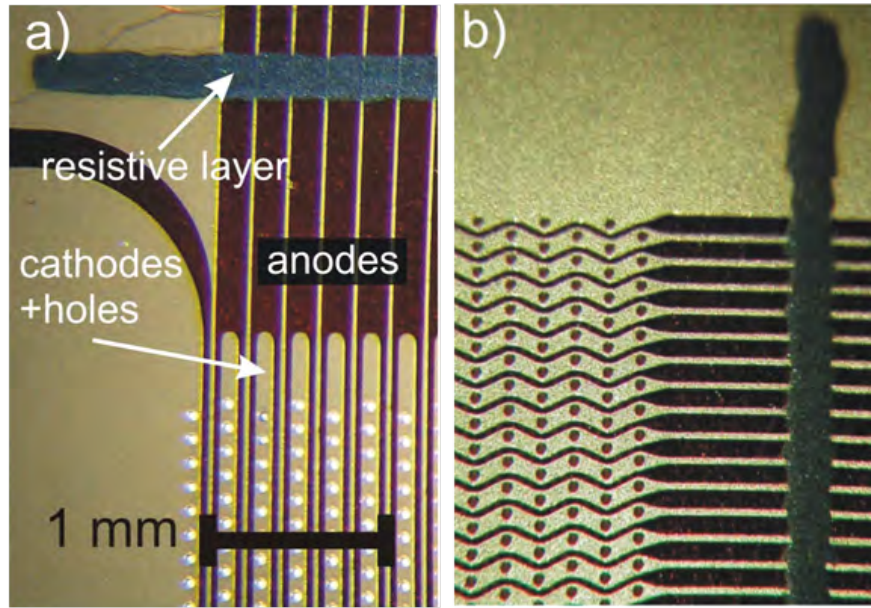


Figura 2.6: Fotografia da MHSP 2D: a) vista de topo (tipo MSP) e b) vista da outra face (tipo GEM)

A microestrutura opera numa atmosfera gasosa. O gás é usado como meio de detecção de raios X e possibilita a ocorrência de avalanche e a consequente amplificação do sinal. Os fótons X interagem com o gás na região de deriva (*drift region*) interagindo preferencialmente por efeito fotoelétrico, e produzindo assim uma nuvem de electrões primários. O número de electrões produzidos é proporcional à energia dos fótons X absorvidos [18, 19].

Aplicando um campo eléctrico apropriado na região de deriva é possível direccionar os electrões primários para próximo dos buracos da MHSP. A aplicação de uma diferença de potencial apropriada entre os cátodos e as microfitas da face superior da microestrutura (*top*), $V_{C,T}$, faz com que estes sejam focados para o interior dos buracos onde, devido ao intenso campo eléctrico e à geometria dos furos, ocorre a primeira avalanche, ou o primeiro estágio de amplificação de carga, como é ilustrado na Figura 2.7.

Os electrões que emergem dos buracos são então direccionados para os ânodos onde se dá a segunda avalanche (Figura 2.7), devido à diferença de potencial aplicada entre os ânodos e os cátodos, $V_{A,C}$ [10]. Estes dois estágios de amplificação de carga permitem a obtenção de elevados ganhos.

No caso de ser usado xenon puro à pressão de 1 atm é possível alcançar ganhos superiores a 10^4 [19, 22]. Assim, o sinal em carga torna-se mensurável com uma relação sinal ruído bastante elevada e possibilita a discriminação em energia pelo detector.

A MHSP possibilita a determinação da posição bidimensional de interacção dos fótons X no gás. Para isso, como já referido, a face tipo GEM (*top*) da microestrutura possui microfitas dispostas perpendicularmente aos ânodos, cada conjunto em faces opostas da microestrutura. Duas linhas resistivas ortogonais ligam respectivamente os ânodos da face inferior e as microfitas do *top*. Entre eléctrodos consecutivos a resistência é cerca de 50Ω [15].

A carga depositada pelos raios X nos ânodos é recolhida em ambas as extremidades da linha resistiva. À extremidade mais próxima da recolha de carga chegará um sinal maior em

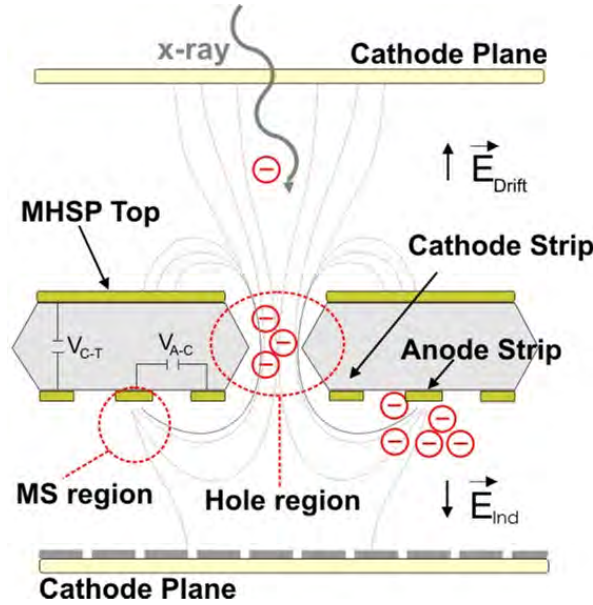


Figura 2.7: Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento da MHSP

amplitude que à outra extremidade. Assim, através do rácio entre estas duas amplitudes, é determinado o centro da distribuição da avalanche de electrões, numa das coordenadas cartesianas. Na face tipo GEM, o sinal em carga é também recolhido nas fitas por efeito capacitivo, e, usando o mesmo princípio de divisão resistiva da carga, é possível determinar a outra coordenada em posição (Figura 2.8):

$$X = k \frac{X_A}{X_A + X_B} \quad (2.1)$$

$$Y = k \frac{Y_A}{Y_A + Y_B} \quad (2.2)$$

onde, X_A e X_B são as amplitudes dos sinais em carga recolhidos na direcção X , k representa uma constante de calibração e X o valor medido da posição central da interacção dos raios X com a MHSP.

Os quatro sinais em carga são digitalizados e processados num computador e uma imagem da projecção do objecto no plano da MHSP é criada a partir dos mesmos (Figura 2.8).

2.2.1.2 O *pinhole* e a sua influência na resolução espacial

O uso de colimadores *pinhole* assume principal interesse em técnicas imagiológicas de alta resolução. Este tipo de colimador combina a sua facilidade de fabricação/produção com a possibilidade de ampliação da imagem (de acordo com os princípios básicos da óptica geométrica), o que permite, em termos de resolução espacial, superar os limites impostos pela resposta intrínseca do detector.

A geometria associada à ampliação da imagem de um ponto (fonte pontual), produzida por um *pinhole* é demonstrada na Figura 2.9 a).

O factor de ampliação, M , é dado por:

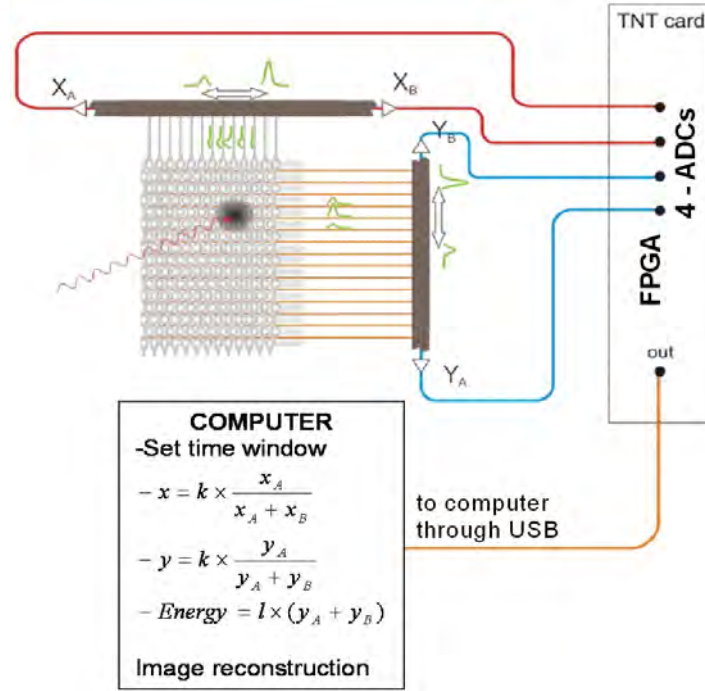


Figura 2.8: Esquema do princípio de funcionamento da MHSP para a determinação da posição a 2D da interação dos fótons X

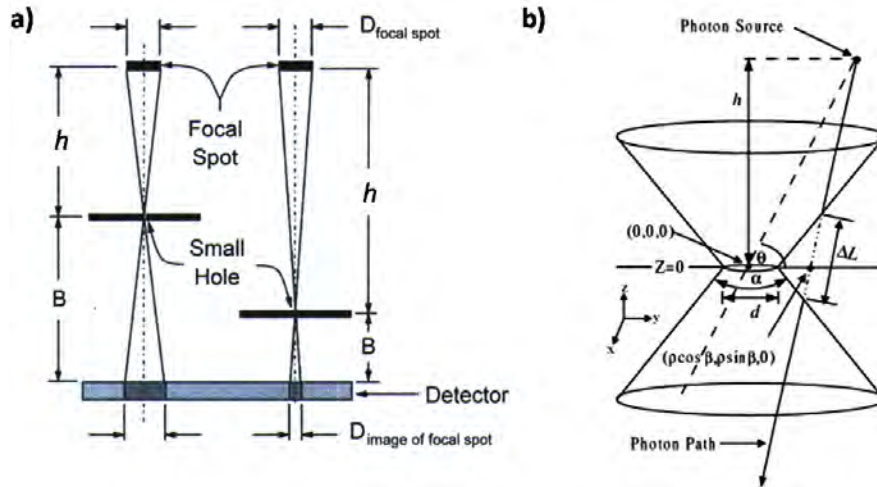


Figura 2.9: a) Geometria associada à focagem dos raios X usando um *pinhole* [7]; b) Esquema em perspectiva de um colimador *pinhole*, de diâmetro d [8]

$$M = \frac{B}{h} = \frac{d_{detector-pinhole}}{d_{amostra-pinhole}} \quad (2.3)$$

onde, h representa a distância *pinhole*-amostra ($d_{amostra-pinhole}$) e B a distância *pinhole*-detector ($d_{detector-pinhole}$) (ver Figura 2.9 a)). Da equação 2.3 conclui-se que a imagem é ampliada quando o *pinhole* é movido para próximo da amostra e afastado do detector. Quando este se encontra exactamente a metade da distância entre a amostra e o detector, a ampliação é 1, o que significa que a imagem retrata o tamanho exacto da amostra, para a

área que foi irradiada.

Com o objectivo de otimizar e melhorar a resolução em posição, foi realizado um estudo que quantifica o efeito do *pinhole* na resolução em posição do sistema, de forma a prever a *performance* do mesmo .

Durante todo o estudo, considerou-se o *pinhole* como ideal, isto é, assumiu-se sempre que os fótons não penetram o material que o constitui. Na realidade, os fótons podem de facto atravessar as 'paredes' do *pinhole*. Desse modo, e para efeitos de transmissão da radiação incidente, o *pinhole* pode ser considerado como tendo na realidade dimensões equivalentes superiores às suas dimensões geométricas, resultando este efeito numa pior resolução [8].

Para uma abertura circular, como no caso do *pinhole* utilizado, a intensidade que chega ao plano da imagem, de uma fonte pontual isotrópica, é dada por [8]:

$$g = \frac{d^2 \sin^3 \theta}{16h^2} \quad (2.4)$$

onde, d representa o diâmetro físico do *pinhole*, θ o ângulo incidente medido desde o plano do *pinhole* (no caso de incidência normal, $\theta = \pi/2$) e h representa a distância desde o ponto de emissão até ao plano do *pinhole*, conforme é possível verificar na Figura 2.9 b).

É possível chegar à expressão 2.4 partindo do número de fótons emitidos por unidade de superfície (a emissão é isotrópica, logo considera-se uma superfície esférica) que chegam à abertura do *pinhole* ($\approx \frac{1}{4\pi(\frac{h^2}{\sin^2 \theta})^2} \times A_{\text{pinhole}}$), e multiplicando por um factor adicional, $\sin \theta$, para projectar a área do *pinhole*, no plano perpendicular ao fluxo de fótons.

A equação 2.4 assume, como referido anteriormente, que se está a considerar um *pinhole* ideal. No caso de um *pinhole* real, a expressão difere da apresentada, nomeadamente no parâmetro d , sendo nesse caso considerado um diâmetro equivalente (d_e), maior que o diâmetro físico do *pinhole* [8].

A resolução em posição é uma propriedade que descreve a habilidade de um sistema de imagiologia para descrever com precisão um objecto a 2D. Esta propriedade é muitas vezes referida apenas como resolução e refere a dimensão mínima de um objecto para que ele seja discriminado na imagem [7]. A resolução pode ser avaliada através de diversos parâmetros matemáticos. A largura a meia altura (FWHM - *Full-Width at Half Maximum*) da distribuição espacial é o mais comum e o usado no presente trabalho [8].

A FWHM pode ser, neste caso, calculada analiticamente apenas por interpretação geométrica do problema, uma vez que a distribuição de intensidades, que chega ao detector, de uma fonte pontual, para um *pinhole* ideal é aproximadamente uma função degrau em coordenadas polares. Assim, a FWHM é a mesma que o diâmetro da base [8]. Designemos por λ_g a FWHM resolvida geometricamente:

$$\lambda_g = d(1 + \frac{1}{M}) \quad (2.5)$$

onde, d representa o diâmetro da abertura do *pinhole* e M o factor de ampliação. De modo idêntico à expressão 2.4 a expressão 2.5 considera o *pinhole* ideal.

Usando técnicas de Monte Carlo, simulou-se a influência do *pinhole* na distribuição dos fótons emitidos por uma fonte pontual, tendo-se obtido a função resposta do *pinhole* (PRF - *pinhole response function*) no plano do detector, mostrando que se trata aproximadamente

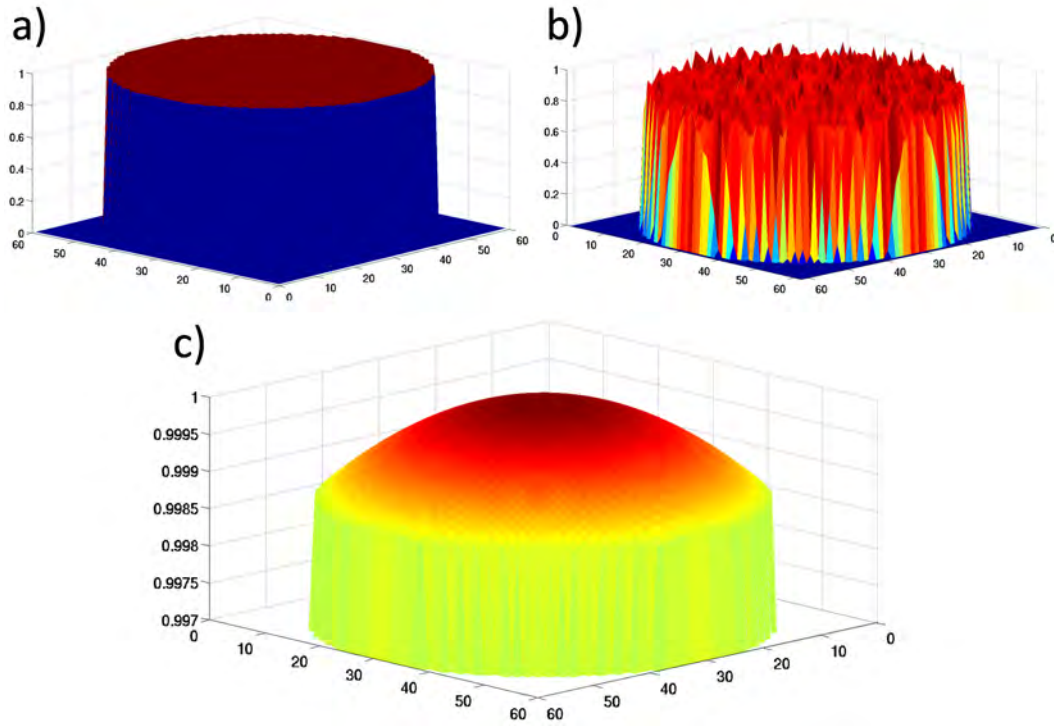


Figura 2.10: PRF: a) Cálculo analítico (normalizado à unidade); b) Simulação de Monte Carlo (normalizado à unidade); c) Gráfico correspondente ao cálculo analítico (normalizado à unidade) com pormenor ampliado - curvatura no topo da distribuição

de uma função degrau em coordenadas polares, conforme mostra a Figura 2.10 b).

Como é possível verificar-se pela Figura 2.10 c) do cálculo analítico, a função resposta do *pinhole* no detector não é exactamente uma função degrau em coordenadas polares, uma vez que apresenta um ligeira curvatura no topo. No entanto esta curvatura é quase nula, sendo a variação dos valores de intensidade mínima (ver Figura 2.10 a)).

A resolução intrínseca do detector é representada por $FWHM_i$. Para uma dada ampliação, M , a contribuição do detector para a resolução do sistema, λ_s , é dada por $\lambda_i = \frac{FWHM_i}{M}$. A influência do *pinhole* contribui com um factor λ_g na resolução do sistema, de tal modo que [8]:

$$\lambda_s = \sqrt{\lambda_g^2 + \lambda_i^2} = \sqrt{d^2(1 + \frac{1}{M})^2 + \frac{FWHM_i^2}{M^2}} \quad (2.6)$$

Quando o factor de ampliação, M , é muito grande, a resolução do sistema depende maioritariamente do diâmetro da abertura do *pinhole*, d . Assim, para uma grande ampliação, conclui-se que a resolução intrínseca do detector não se assume como um factor determinante na resolução do sistema, enquanto que o diâmetro do *pinhole* é o factor que mais contribui para a mesma. Nesse caso, quanto maior for o diâmetro da abertura do *pinhole* menor será a resolução em posição oferecida pelo sistema.

Software para aquisição, processamento e visualização das imagens

Durante o presente trabalho de mestrado, foi desenvolvido, a par com o trabalho experimental, um *software* capaz de satisfazer as necessidades em termos aquisição, processamento e visualização dos resultados obtidos experimentalmente.

O *software* interactivo, ao qual se deu o nome de fluoRADIX, foi totalmente desenvolvido em *MatLab*® R2007b. A interface gráfica reúne, numa única plataforma, uma série de funcionalidades/ferramentas para a análise dos resultados, como será possível verificar na secção 3.1 e 3.2 deste capítulo, onde se apresenta o *software* e também no capítulo 4, onde se apresentam os resultados.

3.1 fluoRADIX - O *software*

A grande vantagem de usar detectores de contagem de fotão único (*single photon counting technique*), é a possibilidade de gravar a informação de cada evento: a posição 2D de interacção e a energia, individual, de cada fotão X incidente, no sistema.

Os impulsos provenientes de cada um dos 4 pré-amplificadores (ligados a cada uma das extremidades das microfitas) são digitalizados por uma placa de aquisição (*CAEN N1728B*) que consiste em 4 ADCs de 14 bits, um para cada canal, o que permite a formatação dos impulsos pelo método do trapézio de Jordanov, determinando a amplitude de cada sinal. A mesma placa grava num ficheiro binário a informação dos eventos provenientes dos 4 pré-amplificadores, nomeadamente, instante de aquisição, canal de aquisição e amplitude do sinal. Uma rotina-núcleo do fluoRADIX lê este ficheiro e aplica um algoritmo de filtragem dos eventos, calculando a posição segundo as expressões 2.1 e 2.2 e a energia segundo a expressão:

$$E = X_1 + X_2 \quad (3.1)$$

em que, X_1 e X_2 são as amplitudes dos sinais que chegam a cada uma das extremidades da fita resitiva que liga os ânodos.

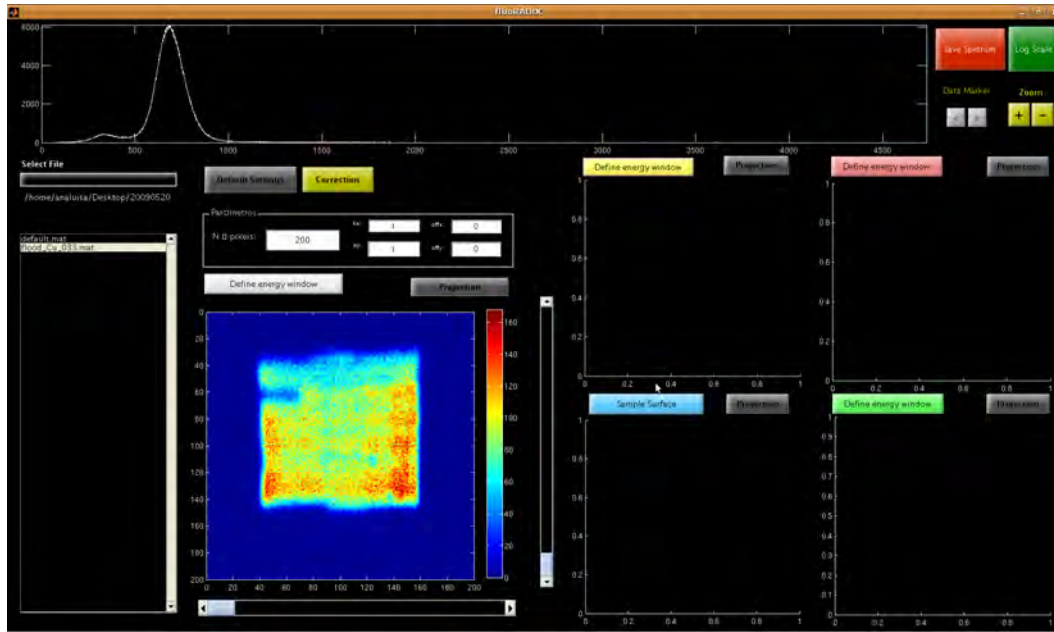


Figura 3.1: Imagem da interface gráfica do *software* desenvolvido - fluoRADIX

É considerada uma interacção quando são encontrados 4 eventos provenientes de canais diferentes, dentro de uma janela de tempo (neste trabalho, tipicamente $1\mu s$). A informação acerca da posição de cada interacção é usada para a construção da imagem e a informação em amplitude na construção do espectro de energia. No fim, é obtida uma matriz de intensidades com a informação da energia de cada fóton, bem como a sua posição de interacção com o detector (M_{i,j,E_k}).

Esta informação é posteriormente usada de modo a satisfazerem-se as necessidades de processamento de imagem e visualização dos resultados, exigidos pelo tipo de trabalho experimental desenvolvido.

A Figura 3.1 mostra a interface gráfica do fluoRADIX. Como é possível verificar, após ler a matriz M_{i,j,E_k} correspondente a um determinado ficheiro de aquisição, o *software* é capaz de contruir uma imagem que consiste na distribuição de intensidades da radiação no plano do detector. A esta imagem está associado um espectro que é também representado na plataforma.

A imagem presente Figura 3.1 é uma imagem de um *flood* (irradiação uniforme de toda a janela do detector) usando linhas características de Cu da série espectral K, obtidas por irradiação de um alvo de Cu. Na imagem pode ver-se uma região "morta" no detector, devido a defeitos na microestrutura, que poderão dever-se, por exemplo, ao curto circuito entre duas microfita nessa zona. No entanto, a presença destes defeitos não irá afectar a qualidade dos resultados, como se verá na secção 3.2.

O *software* fluoRADIX apresenta funcionalidades básicas várias como a possibilidade de alteração da escala linear do espectro para logarítmica e vice versa, a alteração do número de píxeis da imagem e o estabelecimento de um *offset* na mesma em ambas as dimensões, X e Y. É possível ainda fazer-se um *zoom* no espectro e em todas as imagens criadas, entre outras possibilidades.

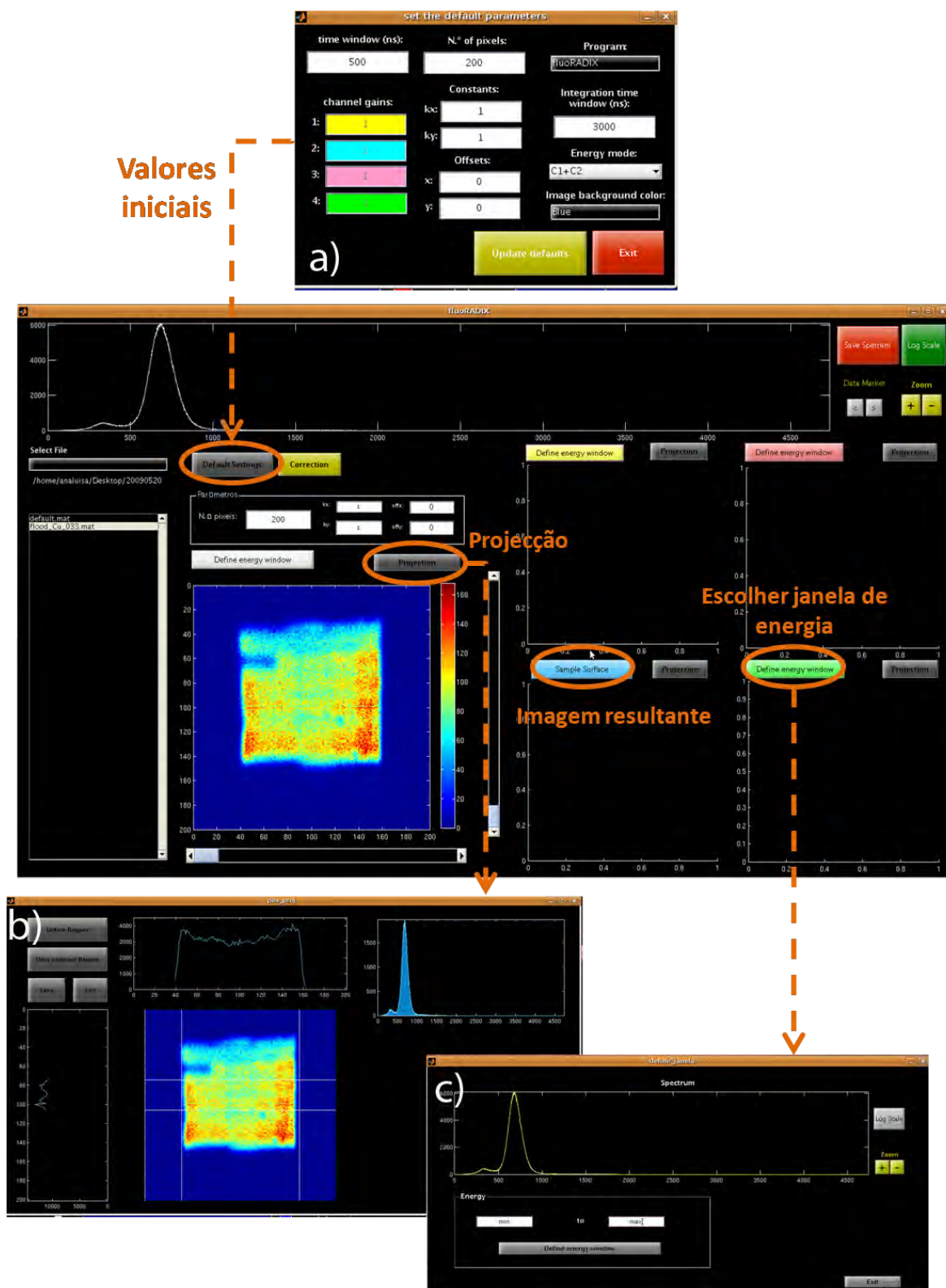


Figura 3.2: Esquema ilustrativo do *software* desenvolvido - fluoRADIX. Botões de acesso a novas janelas gráficas com potencialidades diversas: a) *Valores iniciais*; b) *Projecção*; c) *Escolher janela de energia*

Alguns dos botões da plataforma principal dão acesso a novas janelas gráficas conforme se mostra na Figura 3.2. Nelas estão presentes algumas das mais importantes funcionalidades do *software*.

O botão **default settings** na plataforma principal do *software* abre uma nova janela interactiva, na qual é possível estabelecer-se os **valores iniciais** de leitura dos ficheiros gravados pela placa de aquisição. Uma vez estabelecidos estes valores, os mesmos são gravados num ficheiro *default.mat*. Os parâmetros gravados neste ficheiro são usados sempre que se faz o tratamento de dados de uma nova aquisição. Caso seja necessário alterar os parâmetros considerados por defeito, basta abrir novamente a janela, modificá-los e seleccionar o botão **Update Defaults** antes de se voltar para a plataforma principal do *software*.

Por cima de cada imagem existem, na plataforma principal, dois botões, **Define Energy Window** e **Projection**. Cada um deles permite aceder a uma nova janela, com funcionalidades e ferramentas que demonstraram ser da maior importância durante a realização do trabalho.

O primeiro botão, **Define Energy Window**, talvez o mais importante de toda a plataforma por ser indispensável na análise dos resultados, abre uma janela interactiva (conforme se pode verificar pela Figura 3.2) - **Escolher janela de energia**. É apresentado o espectro original, no qual se pode seleccionar uma banda de energia, usando duas formas distintas. Clicando no botão **Define energy window** e seleccionando directamente no espectro dois pontos que limitem a janela de energia a considerar, ou definindo directamente o intervalo de energia a seleccionar, colocando o valor mínimo e o máximo da banda de energias nas caixas de texto editáveis colocadas por baixo do espectro.

Após a selecção da região de interesse é construída uma imagem monocromática que considera apenas os fotões X que possuem energia nessa região. Sendo assim, é possível seleccionar bandas de energia correspondentes a linhas características de elementos e deste modo, obter uma distribuição espacial de um elemento químico na amostra (ver capítulo 4). A versão criada do *software* permite apenas visualizar três imagens deste tipo, cada uma delas é representada numa cor diferente. Pelo facto da imagem ser monocromática não existe escala de intensidades.

A representação monocromática da imagem é feita através de uma matriz que possui o valor associado a uma determinada cor no *colormap* do *Matlab*® (64 níveis de cor para o intervalo normalizado [0;1]) para todos os píxeis que, na imagem não manipulada (normalizada também para o intervalo [0;1]), têm intensidade diferente de 0. Assim, se seleccionarmos a energia característica de um determinado elemento químico, a imagem correspondente passa a mostrar a distribuição espacial individual desse elemento na amostra e essa distribuição é representada com uma cor.

O *software* permite ainda combinar as imagens monocromáticas individuais de cada elemento considerado, e produzir uma imagem (**imagem resultante**) na qual é possível visualizar a distribuição espacial conjunta desses elementos na superfície da amostra. Esta imagem conjunta representa, em cada pixel, a cor (a mesma com que foi representado aquando da selecção da região de interesse de energia, no espectro) correspondente ao elemento com maior intensidade (ver capítulo 4).

Na prática este mapeamento em termos de distribuição espacial dos elementos na amostra

é um dos grandes objectivos do trabalho, uma vez que a técnica de imagiologia de fluorescência de raios X pretende isso mesmo, uma imagem com a distribuição dos elementos na superfície da amostra em estudo.

Relativamente ao botão **Projection** (Figura 3.2) este permite aceder a uma janela interactiva onde é possível ver-se a **projecção** em termos de intensidade de uma *cross section* previamente seleccionada na imagem, em ambas as direcções, X e Y, da imagem. Permite ainda observar o espectro correspondente à área seleccionada na imagem. Esta janela encontra-se disponível para todas as imagens criadas na plataforma principal do *software*, inclusivé na **imagem resultante** que corresponde à distribuição espacial conjunta dos elementos na superfície da amostra.

O próximo capítulo (capítulo 4) mostra, além dos resultados obtidos propriamente ditos, as potencialidades do *software*, bem como a importância do seu desenvolvimento e a mais valia que veio trazer à análise dos mesmos.

3.2 Método de correcção para a resposta do detector

Uma das mais importantes propriedades de um detector de radiação em espectroscopia, a resolução em energia, pode ser avaliada pela sua resposta a uma fonte monocromática de radiação [9]. Idealmente, se a resposta de um detector a essa fonte for efectivamente monocromática o espectro seria uma função delta de Dirac com um pico na energia da fonte, no entanto esse facto não se verifica na realidade, existindo uma dispersão da distribuição em energia. No detector usado para o estudo essa distribuição aproxima-se de uma distribuição Gaussiana, representada na Figura 3.3.

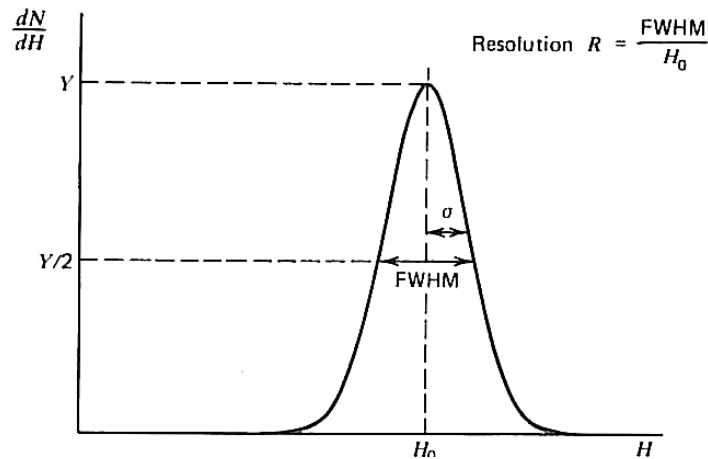


Figura 3.3: Definição gráfica da resolução em energia de um detector [9]

A largura a meia altura da distribuição (FWHM), dividida pela energia correspondente à energia máxima, é convencionalmente designada por **resolução em energia**, R . Este parâmetro adimensional convencionalmente expresso em percentagem, refere a habilidade do detector para discriminar energias muito próximas [9].

Um dos factores que contribui para a deterioração da resolução em energia de um detector é a não uniformidade espacial na resposta em amplitude. A resposta do detector usado

durante o trabalho desenvolvido, em amplitude, como função da posição de interacção, não é constante ao longo de toda a área do mesmo, como se verá mais tarde na Figura 3.5. Esta imagem foi obtida irradiando toda a janela do detector, com raios X característicos relativos às linhas K do Cobre (*flood image*), garantindo que a radiação detectada é essencialmente monocromática.

Este facto deve-se a pequenas variações no tamanho dos eléctrodos, no diâmetro dos buracos e na espessura das microfita, bem como a outros defeitos da microestrutura criados durante o processo de produção [15].

Uma aquisição do tipo *flood* permite obter informação acerca da resolução em energia do detector por análise do espectro correspondente, de acordo com a expressão $R = \frac{FWHM}{H_0}$. Este espectro é afectado de uma deterioração da resolução em energia não só devido às flutuações estatísticas nos processos envolvidos na detecção do sinal (como sejam as flutuações estatísticas no número de electrões primários criados aquando da absorção do fóton X e as flutuações no número de electrões secundários formados no processo de avalanche) mas também pelo facto de cada zona da MHSP fornecer uma resposta diferente em energia. Ou seja, o espectro obtido para cada pixel da imagem tem o seu pico num canal de energia diferente dos outros o que, no espectro total, provoca um alargamento do pico.

Usando a informação de uma aquisição do tipo *flood* desenvolveu-se um método de correcção da resposta em amplitude do detector, tornando-a mais uniforme, e consequentemente melhorar a resolução em energia.

Numa primeira fase divide-se a área activa de detecção em pequenos elementos, correspondendo, cada um deles, a uma área elementar do detector. Para cada pixel obtém-se o correspondente espectro, isto é, a distribuição em energia que diz respeito apenas a essa área elementar. Seguidamente, e uma vez que são usados fótons monocromáticos, é possível determinar para cada um dos espectros formados o centróide do pico. Essa determinação é realizada ajustando a cada espectro uma função gaussiana. Deste modo, constrói-se uma matriz P_{ij} com o mesmo número de píxeis em que se dividiu a área activa do detector, com a informação da posição do centróide em cada área elementar.

Considerando como referência (*Ref*) o valor médio da posição dos centróides, isto é o valor médio dos elementos da matriz P_{ij} , é possível construir uma matriz de coeficientes de correcção C_{ij} que são posteriormente usados para corrigir a não uniformidade da resposta em amplitude, do detector, de acordo com as equações:

$$C_{ij} = \frac{Ref}{P_{ij}} \quad (3.2)$$

$$M_{i,j,E_{corr_k}} = C_{ij} \times M_{i,j,E_k} \quad (3.3)$$

A matriz M_{i,j,E_k} diz respeito aos dados de aquisição obtidos pela placa e contém informação relativa à energia de cada fóton (k), bem como a sua posição (i, j) de interacção com o detector. A matriz $M_{i,j,E_{corr_k}}$ difere da anterior uma vez que se refere à informação corrigida, por multiplicação da anterior com a matriz de correcção.

De forma a testar o método, este foi aplicado à imagem de um *flood*. A imagem foi dividida em 50×50 elementos. É importante notar que a escolha do tamanho da matriz de correcção

é uma questão importante uma vez que quanto mais elementos esta tiver, mais refinada é a correcção, no entanto, se o número de elementos for demasiado elevado, a estatística em cada área elementar pode ser demasiado reduzida para a realização de um ajuste adequado, o que terá influência na determinação da posição do centróide e consequentemente no resultado da correcção.

O sucesso do método pode ser avaliado de várias formas. A Figura 3.4 a) e b) mostram, respectivamente uma representação dos espectros de cada área elementar antes e depois da correcção. A linha a vermelho representa a referência, relativamente à qual se construiu a matriz de correcção. É fácil verificar que antes da aplicação de correcção a posição do centróide não é constante, sendo que umas vezes se encontra à direita da linha de referência e outras vezes à sua esquerda. Após a correcção o pico de todos os espectros encontra-se alinhado com a referência, o que mostra de facto, que a correcção foi eficaz.

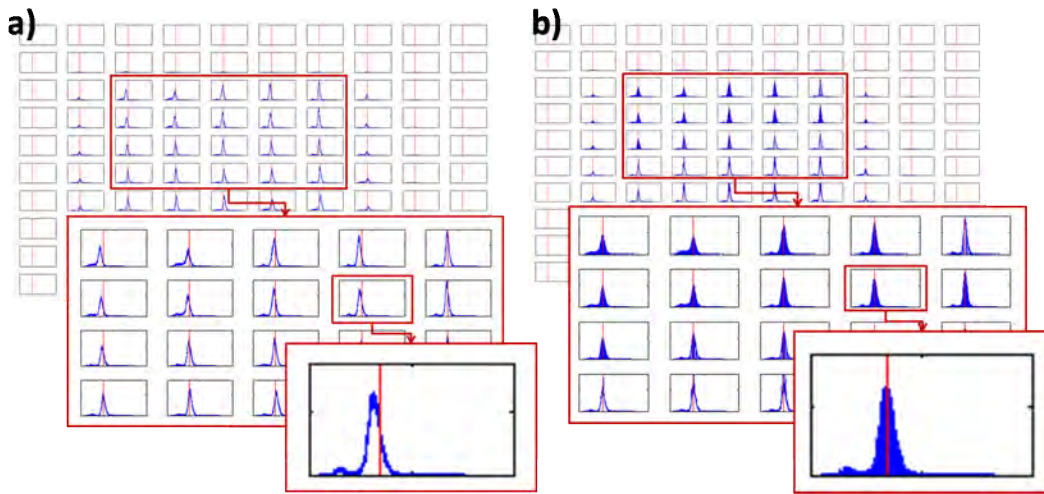


Figura 3.4: Espectros em cada área elementar definida: a) antes b) depois da correcção

Por outro lado, em termos de imagem a correcção continua a ser bastante evidente. Na Figura 3.5 mostra-se, para as mesmas janelas de energia (a verde e a azul), a diferença nas imagens de um *flood* antes e após a correcção. Como se pode observar, as imagens não corrigidas mostram a não uniformidade (zonas escuras e zonas claras) evidente na resposta do detector. Ao contrário, nas imagens corrigidas nota-se uma minimização dessa mesma não uniformidade, mostrando mais uma vez o sucesso do método.

É possível também verificar-se uma grande melhoria na resolução em energia ($R_{antes} = 25\%$, $R_{depois} = 17\%$) e no comportamento do espectro que corresponde ao mesmo *flood*, através da Figura 3.6.

Após ter sido testado, o método de correcção foi implementado no *software* desenvolvido durante o trabalho (fluRADIX), tendo sido criada uma interface gráfica que permite criar a matriz de correcção e visualizar a correcção dos espectros. Na plataforma principal do *software* o botão **Correction** permite aceder a uma janela gráfica (Figura 3.7) onde é possível, uma vez a matriz correcção criada, ver o gráfico de comparação entre o espectro cru e o corrigido. Nesta plataforma é possível escolher ver ou não os espectros corrigidos das áreas elementares em que se dividiu a imagem aquando da construção da matriz que se vai usar

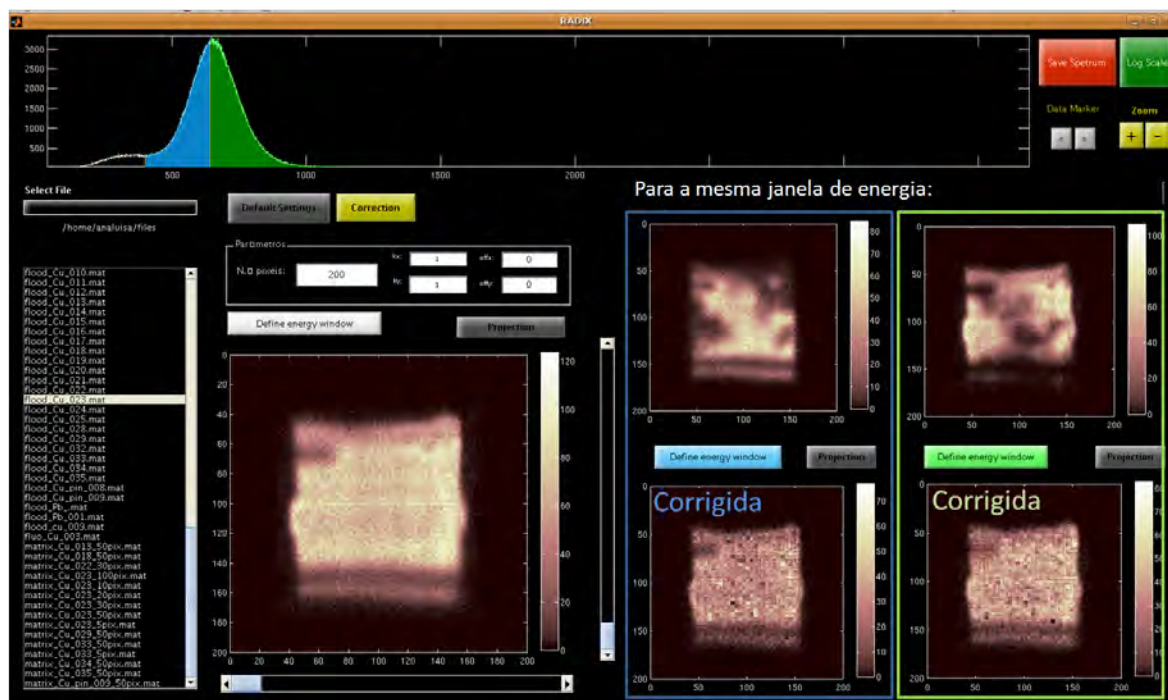


Figura 3.5: Imagem de um *flood* obtido por irradiação de um alvo de Cu. Imagens correspondentes a espectro cru e corrigido para a mesma região de energias seleccionadas.

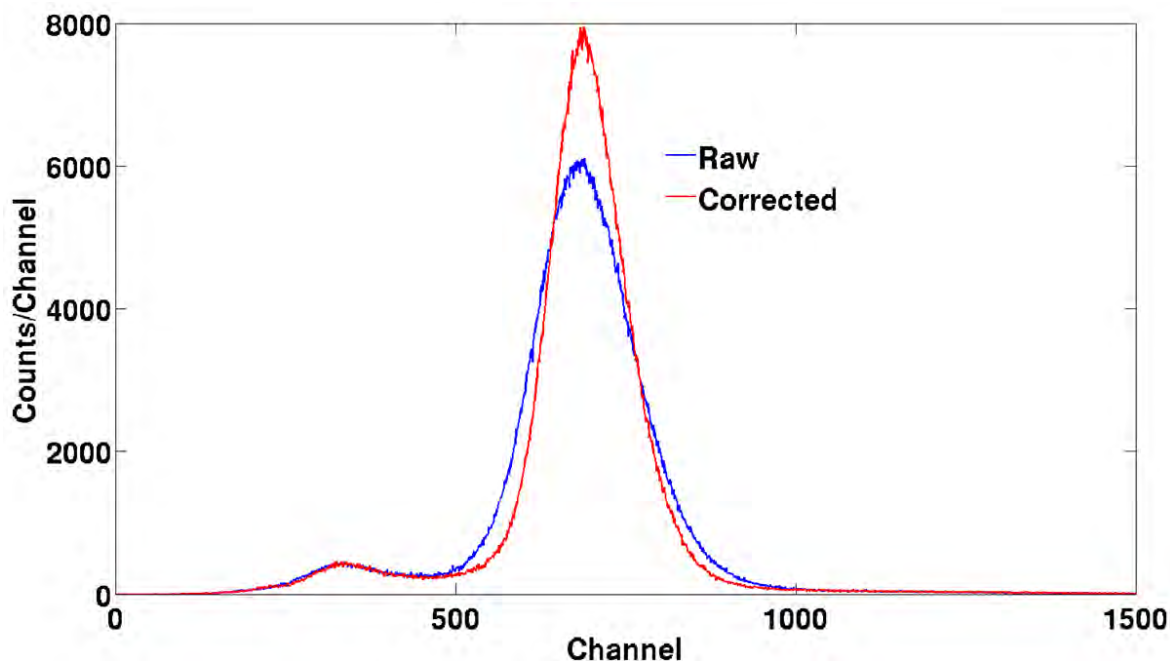


Figura 3.6: Espectro cru e corrigido. Melhoria na resolução em posição.

para a correcção do espectro, acrescentar informação ao gráfico, como o título, as legendas dos eixos e do gráfico, modificar os limites dos eixos, entre outras possibilidades. Permite ainda modificar a escala do espectro de linear para logarítmica e vice versa, e gravar o gráfico criado num ficheiro imagem.

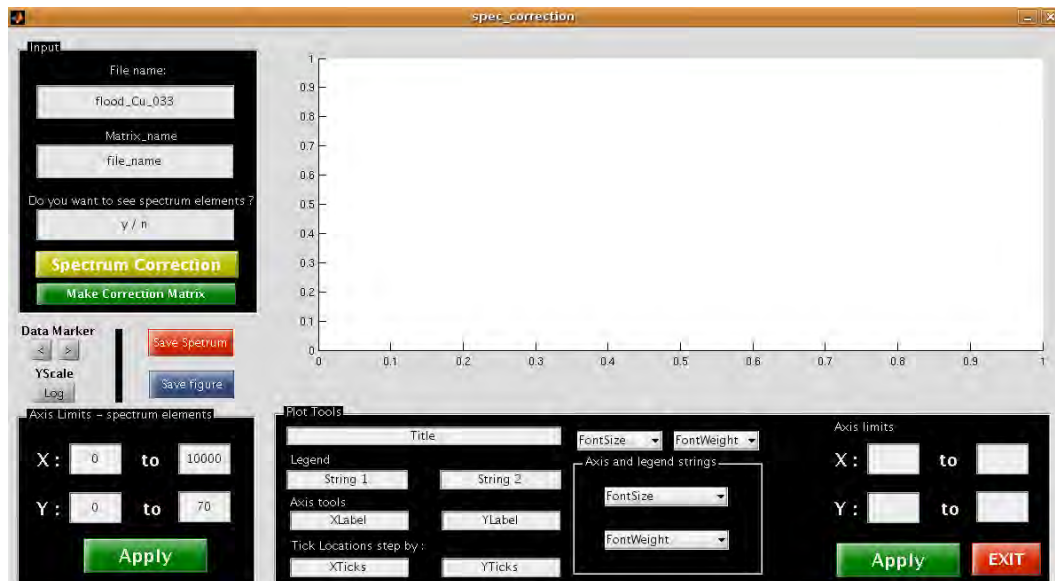


Figura 3.7: Janela Gráfica que permite fazer a correcção

Quando a matriz que se pretende usar ainda não foi criada é necessário aceder a outra janela a partir desta, através do botão *Make Correction Matrix* (Figura 3.8).

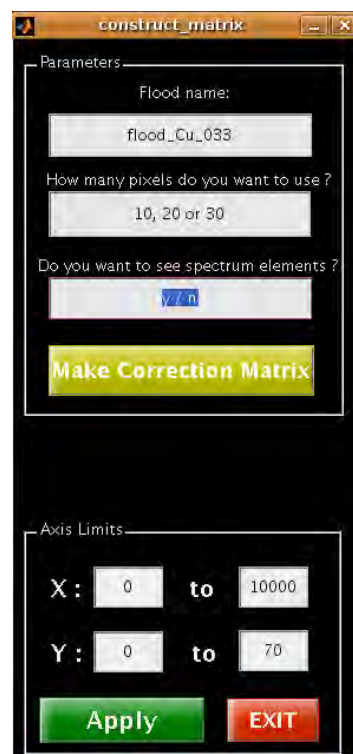


Figura 3.8: Janela Gráfica para a construção da matriz correcção

Nela é necessário escolher o número de elementos em que se pretende dividir a área do detector, e seleccionar o botão *Make Correction Matrix* (Figura 3.8). A matriz é criada automaticamente, com um nome específico que depende do nome do ficheiro e do número de

áreas elementares usados na sua criação. Este surge na janela após a criação da matriz, de modo a que o utilizador reconheça o nome do ficheiro antes de a fechar. Uma vez de volta à janela gráfica da Figura 3.7 é então possível visualizar-se a correcção do espectro com a matriz criada anteriormente.

Cada matriz é criada uma única vez, uma vez gravada, pode ser sempre utilizada, não sendo necessário gastar tempo de processamento a criá-la de cada vez que se necessita dela.

Resultados e análise de resultados

De modo a proceder-se a uma primeira validação do sistema, usaram-se algumas amostras conhecidas. Durante o estudo fez-se variar a distância pinhole-detector desde os 10 até aos 20cm e a distância pinhole-amostra desde os 3 até aos 10cm. A ampliação obtida variou entre um valor mínimo de 1 (obtendo-se neste caso uma imagem sem ampliação) e um valor máximo de 6.

Num suporte de *perspex** colocou-se uma anilha de aço inoxidável e uma pequena amostra de Ge (ver foto na imagem da Figura 4.1). A amostra referida foi a primeira amostra de composição conhecida a ser usada nos estudos para a validação do sistema. Seleccionaram-se as bandas de energia características de cada elemento químico presente na amostra, o pico correspondente ao Fe e o pico correspondente ao Ge. Obtiveram-se assim duas imagens monocromáticas, uma amarela, correspondente à distribuição espacial do Fe na amostra e outra vermelha, correspondente à distribuição espacial do Ge na mesma (Figura 4.1).

No final, as imagens foram combinadas, criando-se uma nova, que informa sobre o mapeamento dos vários elementos seleccionados, cada um com uma cor específica, obtendo-se assim uma distribuição espacial conjunta dos elementos na amostra (Figura 4.1). A ampliação foi de $M = 2.5$, neste caso. A tensão usada no tubo de raios X foi de 20kV e a corrente cerca de 200 μ A [15].

Como se pode verificar pela figura, o sistema permite uma boa identificação dos elementos químicos presentes na amostra, bem como a obtenção de uma imagem que revela claramente a distribuição dos elementos ao longo da mesma, na zona irradiada.

Usando as mesmas amostras, agora sobre um suporte de Zircónio (Zr), e usando um factor de ampliação $M = 4.5$, repetiu-se o procedimento tendo-se obtido as imagens presentes na Figura 4.2.

É importante notar que na imagem resultante a distribuição do Zr (constituente do substracto) na zona imediatamente a seguir ao Ge não é muito visível. Este facto é facilmente explicável, uma vez que o tubo de raio X irradia a amostra com um ângulo de aproxima-

*Nome vulgar do Polimetacrilato de metilo. Consiste num plástico (polímero) resistente, leve e transparente.

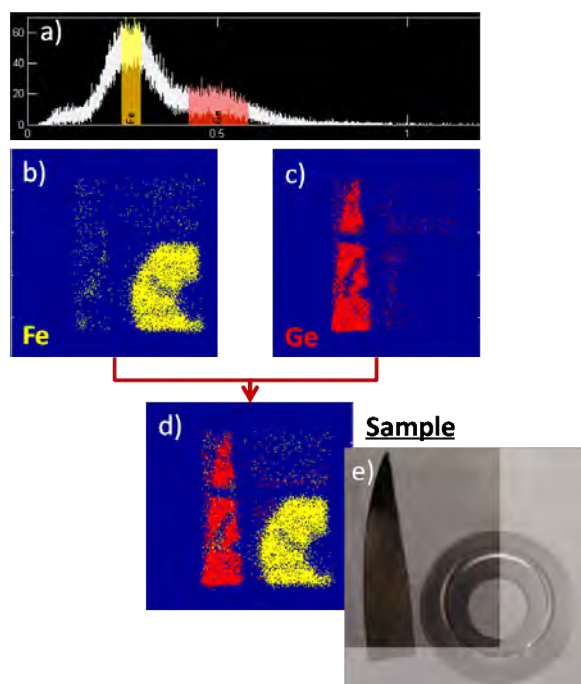


Figura 4.1: a) Espectro com selecção das energias características dos elementos e correspondentes imagens monocromáticas: b) distribuição do Fe; c) distribuição do Ge. d) Imagem resultante da distribuição espacial dos elementos na amostra e fotografia da zona irradiada. e) Fotografia da amostra.

damente 45°) e que a amostra do Ge impede que os raios X emitidos pelo tubo irradiem o substrato nessa zona, traduzindo-se esse facto num efeito sombra na imagem.

Nas Figuras 4.1 e 4.2 é possível notar também que, numa determinada zona (linha horizontal), não são registados nenhuns eventos. Na realidade esta linha é uma zona "morta" do detector, o que se deve ao facto de a microestrutura, usada nas aquisições referidas, possuir um defeito numa linha resistiva. Apesar desse defeito, a qualidade dos resultados não é posta em causa, uma vez que as imagens produzidas identificam claramente os objectos em estudo, constituídos por diferentes elementos químicos na superfície da amostra.

De modo a avaliar-se a sensibilidade espacial do sistema, usou-se como amostra um *surface mounted PCB* (*Print Circuit board*). A amostra foi irradiada numa zona em que apenas existem linhas de Cu, como é visível pela fotografia presente na imagem 4.3 (à direita).

A Figura 4.3 (à esquerda) mostra também a imagem da fluorescência da amostra, após ter sido seleccionada uma janela de energia no espectro que considera apenas a energia dos fotões característicos do Cu. Como é possível verificar, as pistas de Cu são facilmente identificáveis na imagem, indicando que o sistema permite resolver uma distribuição espacial abaixo dos $100\mu m$ (largura das pistas de Cu). A imagem revela também a grande sensibilidade do sistema de XRFI tendo em conta que a quantidade de cobre na superfície de um *surface mounted PCB* é muito pequena, sendo que cada fita possui entre 10 e $20\mu m$ de espessura.

Como referido no capítulo 2 são inúmeras as possíveis aplicações da técnica de imagiologia por fluorescência de raios X em áreas como a biomedicina, a medicina, a história da arte e em análises de objectos arqueológicos ou outros que fazem parte do património cultural.

O sistema desenvolvido foi usado na análise de algumas peças cerâmicas que fazem parte

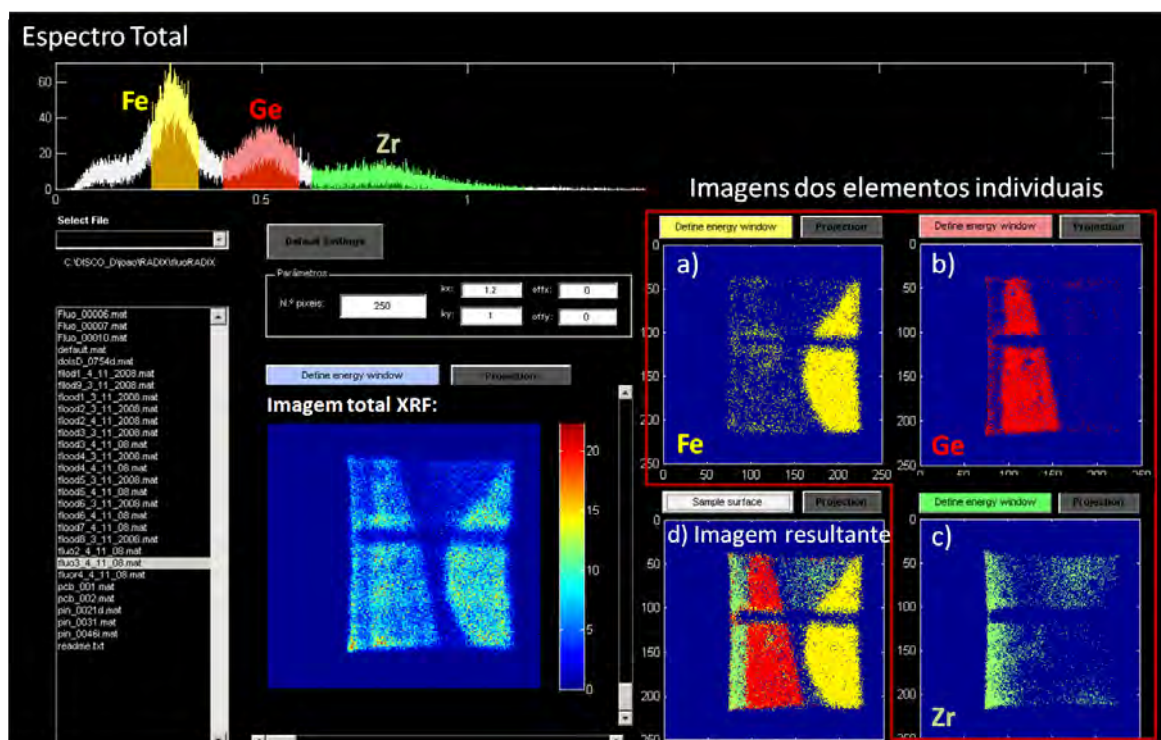


Figura 4.2: Resultados experimentais para uma amostra que consiste num substrato de Zr, uma anilha de aço inoxidável (na sua maioria Fe) e uma pequena amostra de Ge. Na Figura podem ver-se as imagens da distribuição de cada elemento individualmente: a) Fe, b) Ge, e c) Zr; e d) a imagem resultante - imagem que traduz um mapeamento da amostra em termos da distribuição conjunta dos elementos químicos presentes na mesma.

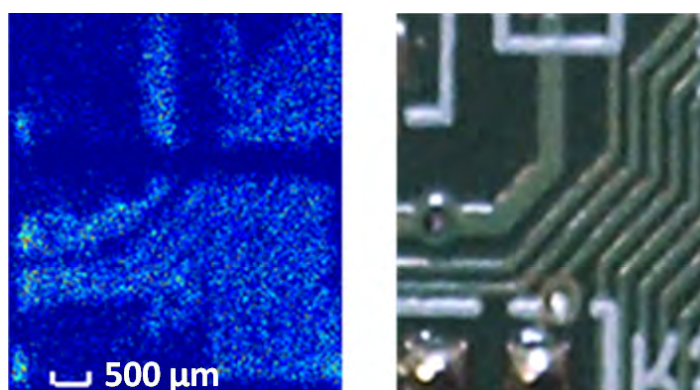


Figura 4.3: Amostra de um *Surface Mounted PCB*: Imagem de fluorescência da amostra com $M = 6$ (à esquerda); Fotografia da zona irradiada (à direita)

do património cultural português. As amostras consistem em faianças, peças cerâmicas decorativas do séc. XVIII, provenientes do Mosteiro de Santa-Clara-a-Velha, em Coimbra.

Além do corpo cerâmico as amostras contêm um vidro com uma espessura muito reduzida, essencialmente constituído por chumbo (Pb), entre outros elementos químicos, com pouco interesse no trabalho realizado.

Numa primeira análise irradiaram-se as amostras, de perfil, de modo a poder-se visualizar a profundidade de penetração do Pb desde o vidro até ao corpo cerâmico.

Designemos a amostra da Figura 4.4 a) como amostra A e a amostra da Figura 4.4 b) como a amostra B.

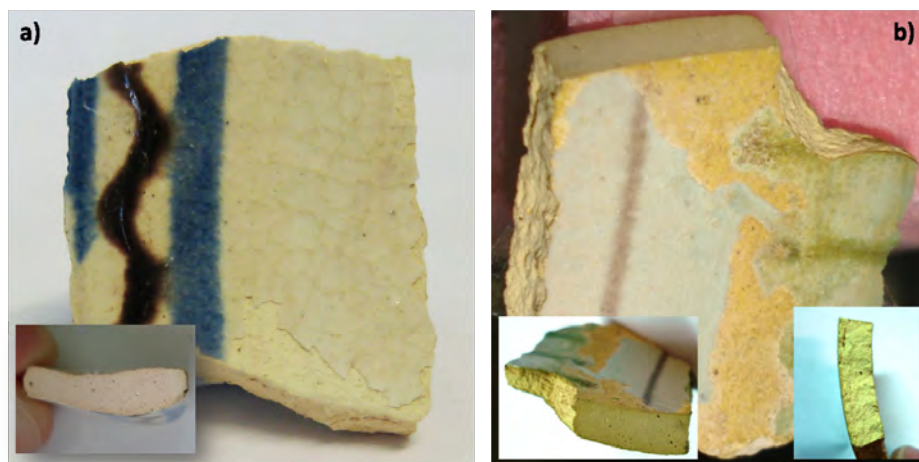


Figura 4.4: Amostras cerâmicas do séc. XVIII: a)Amostra A b) Amostra B

O espectro obtido pela fluorescência das peças cerâmicas (de perfil) revela dois picos.

No estudo da amostra A, foi usada uma ampliação $M = 2$. A diferença de potencial no tubo foi cerca de $20kV$ e a corrente cerca de $0.950mA$. A Figura 4.5 mostra os resultados obtidos para o perfil desta amostra. Selecionando, mais uma vez, regiões de interesse no espectro, isto é, intervalos de energias dos fótons característicos de um determinado elemento químico que se pretende visualizar, foi possível construir duas imagens uma correspondente ao Cu e outra ao Pb. A combinação destas duas imagens resulta numa visualização da distribuição destes elementos na amostra. Esta mostra que o corpo cerâmico apresenta uma grande concentração de Cu, embora também contenha, em muito menor quantidade, Pb, ambos distribuídos uniformemente na pasta cerâmica. A existência do Pb no corpo cerâmico é comprovada pela imagem monocromática referente à distribuição desse elemento. É importante notar que esta imagem não se encontra representada com uma escala de intensidades, o que significa que, a partir dela, não é possível saber-se em que zona da amostra existe uma maior concentração de Pb. Da imagem resultante conclui-se também que na zona periférica do corpo cerâmico, mais propriamente no vidrado, o elemento que se encontra em maior concentração é o Pb, representado com pontos vermelhos na imagem.

Relativamente à amostra B (ver Figura 4.6), após a realização de um estudo idêntico ao anterior concluiu-se, similarmente à amostra A, que o vidrado é essencialmente constituído por Pb, enquanto que o corpo cerâmico apresenta uma maior concentração de Fe. Para a obtenção destas imagens foi usada uma tensão no tubo de cerca de $20kV$ e uma corrente de $1mA$, e a ampliação foi de $M = 2$.

De modo a verificar mais uma vez os resultados obtidos para o perfil das amostras, irradiou-se a amostra B, desta vez directamente na superfície vidrada da mesma. Por se encontrar um pouco degradada, a superfície apresenta zonas com vidrado e zonas sem vidrado. Deste modo, irradiando uma zona da amostra que contenha estas duas situações é possível estabelecer-se comparações com os resultados anteriores.

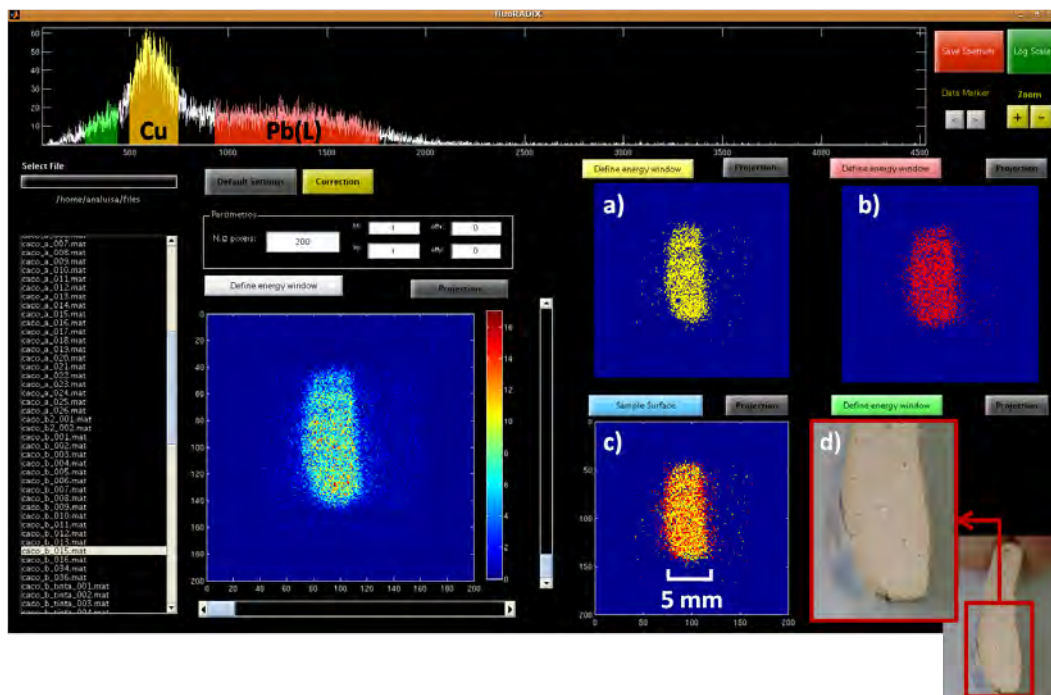


Figura 4.5: Resultados obtidos para o perfil da amostra A: imagem da distribuição do a) Fe e b) Pb na amostra. c) Imagem resultante da distribuição espacial conjunta dos elementos na amostra. d) Fotografia do perfil da amostra na zona irradiada.

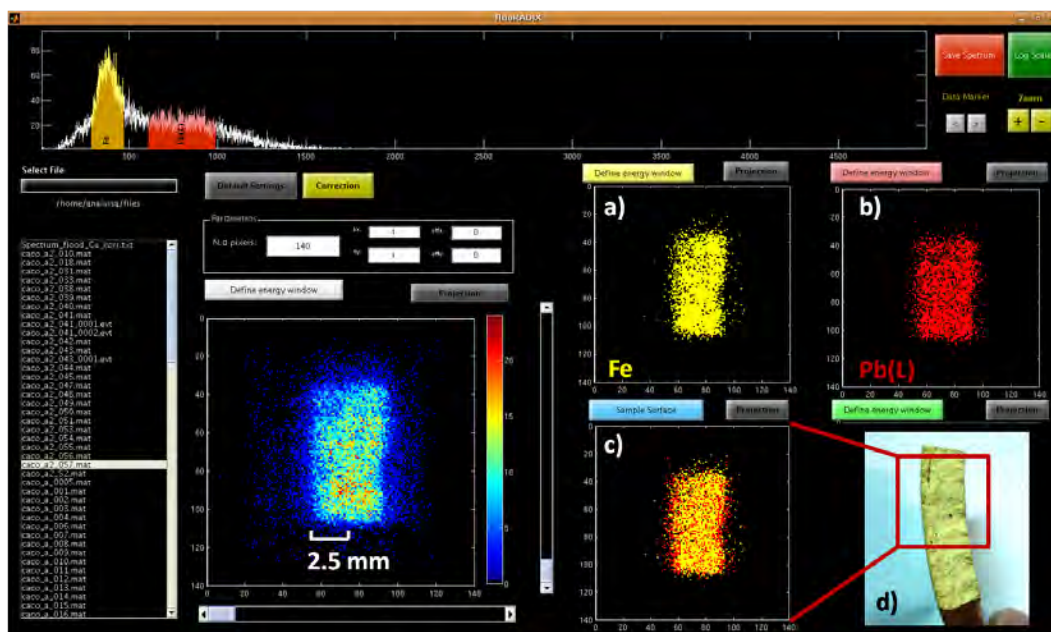


Figura 4.6: Resultados obtidos para o perfil da amostra B: imagem da distribuição do a) Cu e b) Pb na amostra. c) Imagem resultante da distribuição espacial conjunta dos elementos na amostra. d) Fotografia do perfil da amostra na zona irradiada.

A imagem da distribuição dos elementos (Fe e Pb) na superfície da amostra B é apresentada na Figura 4.7. Conforme é possível verificar a zona vidrada da amostra apresenta grande concentração de Pb, como seria de esperar pelos resultados obtidos anteriormente. A

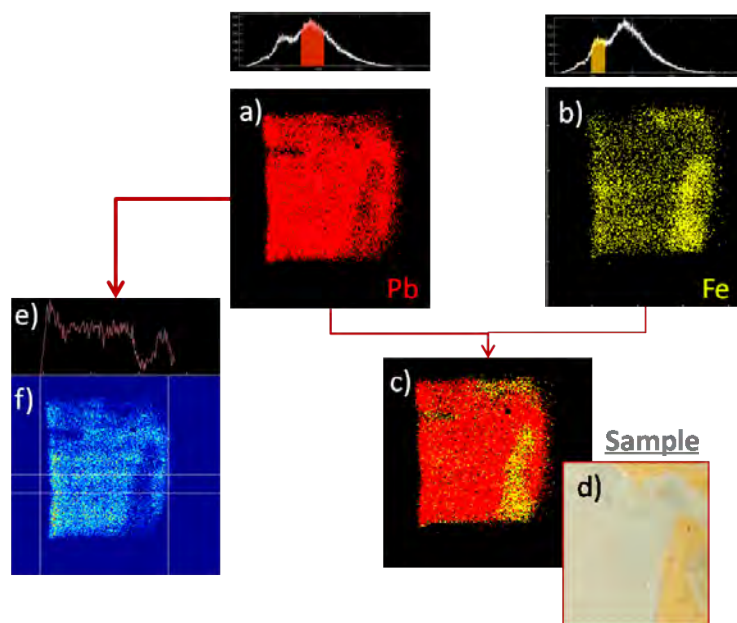


Figura 4.7: Resultados obtidos para superfície da amostra B. Imagens monocromáticas de cada elemento: a) Pb e b) Fe, individualmente. c) Imagem resultante da combinação das anteriores e d) fotografia da zona da amostra irradiada. e) Projecção em termos de intensidade de uma f) *cross section* seleccionada na imagem da distribuição do Pb.

zona não vidrada apresenta uma maior concentração de Fe, uma vez que neste caso, a parte irradiada corresponde ao corpo cerâmico da amostra. A ampliação nesta imagem é de cerca de $M = 1.7$ e a tensão e a corrente usada no tubo foi, respectivamente, $20,6\text{ kV}$ e 1 mA .

A Figura 4.7 mostra ainda a projecção de uma área seleccionada na imagem elemental que diz respeito apenas ao Pb. É evidente, na projecção, o decréscimo na concentração do Pb na zona não vidrada da superfície da amostra.

Convém referir que os espectros referentes às imagens que aqui se visualizam sofreram, sem excepção, o processo de correcção descrito na secção 3.2 desta dissertação. Deste modo quando se selecciona uma região de interesse em termos de energia, pela aplicação da correcção são considerados menos eventos falsos na construção das imagens e assim praticamente só os fótons com energia entre esses valores são seleccionados e usados para a construção das imagens. A implementação deste método, permitiu ainda, melhorar a resolução em energia, tornando-se mais fácil a identificação dos picos referentes às linhas características de cada elemento químico.

Os resultados obtidos mostram claramente as potencialidades do novo sistema proposto, usando um MPGD, na técnica de XRFI. O sistema mostrou ser fiável, permitindo uma identificação válida dos elementos químicos presentes em diversas amostras, bem como a sua distribuição espacial nas mesmas.

Conclusões

Durante o desenvolvimento do trabalho apresentado foram estudadas e avaliadas as potencialidades da MHSP, um novo MPGD, para a sua utilização e aplicação na técnica de imagiologia por fluorescência de raios X. Os resultados obtidos mostraram que a MHSP constitui uma promissora solução para a técnica de XRFI, uma vez que é capaz de discriminar a posição de interação dos fótons X incidentes na mesma, possibilitando assim a criação de uma imagem 2D com informação de uma dada amostra. Por outro lado, por ser um detector de radiação a operar em regime de fóton único, a MHSP discrimina, ainda, a energia de cada fóton incidente, o que é de facto indispensável quando se pretende realizar um determinado estudo usando este método de análise não destrutivo. A discriminação simultânea em posição e em energia permite criar um mapeamento a 2D dos elementos constituintes de uma dada amostra (com composição química relativamente complexa) com uma boa resolução.

O *setup* experimental proposto é constituído por um tubo de raio X (que opera como fonte de radiação externa), um pinhole e o detector, constituído por uma MHSP-2D.

Durante o trabalho foi desenvolvido um *software* capaz de satisfazer as necessidades em termos de aquisição, processamento e visualização dos resultados, o que revelou ser uma mais valia na análise dos resultados obtidos.

Ainda no âmbito da programação, foi desenvolvido um método capaz de corrigir a não uniformidade da resposta em amplitude do detector, método este que foi também ele implementado no *software*. O sucesso da aplicação do método reflectiu-se numa melhoria significativa da resolução em energia oferecida pelo detector.

Relativamente aos dados experimentais, a análise de amostras conhecidas para uma primeira validação dos sistema, demonstrou a aplicabilidade do sistema para identificação de diferentes elementos químicos e a sua distribuição espacial numa amostra irradiada. O sistema mostrou um bom desempenho em várias aplicações, revelando uma resolução espacial inferior a $100\mu m$.

A técnica de imagiologia por fluorescência de raios X assume possibilidade de aplicações várias em áreas como a medicina, a biomedicina, a história de arte, entre outras, como a análise de achados arqueológicos ou de objectos considerados património cultural.

No presente trabalho optou-se por aplicar o sistema de XRFI proposto num estudo de

materiais cerâmicos, algumas peças faianças decorativas do sec. XVIII, que fazem parte do património cultural português. Numa primeira fase de aplicação do sistema experimental os resultados mostraram-se promissores, tendo sido possível realizar-se uma avaliação da distribuição do Pb nas referidas peças cerâmicas.

Todo o trabalho desenvolvido, envolveu não só a experimentação mas também a computação em física, o que permitiu a abordagem de várias vertentes da investigação em física.

Relativamente ao trabalho futuro, este passará essencialmente por melhorar e otimizar aquele que ainda é um sistema em fase inicial de desenvolvimento.

Pretende-se, num futuro próximo, usar durante os estudos experimentais um factor de ampliação superior ao usado durante o trabalho desenvolvido.

Pretende-se ainda minimizar a absorção, pelo ar, dos raios X de fluorescência desde a amostra até ao detector, o que permitirá detectar raios X de mais baixa energia e assim, alargar a gama de elementos detectáveis. Uma possibilidade será preencher este espaço com hélio (He), uma vez que a transmissão dos raios X de mais baixa energia apresenta um valor muito superior, quando comparado com o ar.

Outro dos pontos importantes será a optimização e o melhoramento do software desenvolvido, tornando-o mais ágil e eficiente, de modo a que este possa acompanhar as necessidades que vão sendo exigidas pelo trabalho de investigação.

Outra das necessidades futuras prende-se com importância da total caracterização da resposta do detector, como a linearidade de energia, a resolução em energia e a resolução em posição, estando esse estudo já em curso.

A realização de uma análise qualitativa considerando as eficiências de excitação das diversas camadas, a distribuição de energias do tubo de raios X e, o estudo da absorção do detector em termos de energia de modo a permitir obter as intensidades relativas entre os vários elementos presentes na amostra será também abordado, num futuro próximo.

Por fim pretende-se ainda usar o sistema desenvolvido em aplicações diversas em áreas como a biomedicina, a história da arte, etc.

Referências

- [1] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/Text/XCOM.html>, “XCOM: Photon Cross Sections Database,” 18-06-07.
- [2] <http://www.amptek.com/pdf/xrf.pdf>, “X-Ray Fluorescence (XRF),” 29-02-09 2009.
- [3] K. H. Janssens, *Non-destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials*. Amsterdam: Elsevier, 2004.
- [4] M. G. Vasin, Y. V. Ignatiev, A. E. Lakhtikov, A. P. Morovov, and V. V. Nazarov, “Energy-resolved x-ray imaging,” *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, vol. 62, no. 6-7, pp. 648–653, 2007.
- [5] V. Tichy, T. Holy, J. Jakubek, V. Linhart, S. Pospisil, and Z. Vykydal, “X-ray fluorescence imaging with pixel detectors,” *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, vol. 591, no. 1, pp. 67–70, 2008.
- [6] Z. Chen, W. M. Gibson, and Huang, “High Definition X-Ray Fluorescence Principles and Techniques,” *X-Ray Optics and Instrumentation*, 2008.
- [7] J. T. Bushberg, J. A. Seibert, J. Edwin M. Leidholdt, and J. M. Boone, *The essential physics of medical imaging*. Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins, 2nd ed., 2002.
- [8] R. A. Metzler and S. D., “Analytic Determination of the Resolution-Equivalent Effective Diameter of a Pinhole Collimator,” *IEEE Transactions on Medical Imaging*, vol. 23, no. 6, 2004.
- [9] G. F. Knoll, *Radiation detection and measurement*. New York: John Wiley & Sons, 3rd ed., 2000.
- [10] J. F. C. A. Veloso, J. M. F. dos Santos, and C. A. N. Conde, “A proposed new microstructure for gas radiation detectors: The microhole and strip plate,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 71, no. 6, pp. 2371–2376, 2000.

- [11] F. C. R. Tertian, “Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis,” Heyden & Son Ltd, 1982.
- [12] G. Zschornack, *Handbook of X-Ray Data*. Springer, 2007.
- [13] B. Beckhoff, B. Kanngießer, and N. Langhoff, *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Springer, 2006.
- [14] W. R. Hendee and E. R. Ritenour, *Medical Imaging Physics*. New York: Wiley-Liss, 4th ed., 2002.
- [15] J. Veloso, A. Silva, C.A.B.Oliveira, C. A.L.Gouvêa, H.N.Luz, and J.M.F.Santos, “*Energy Resolved X-ray fluorescence imaging based on a micropattern gas detector*,” Submetido para publicação à revista Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2009.
- [16] F. Sauli, “*GEM: A new concept for electron amplification in gas detectors*,” Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment, vol. 386, no. 2-3, pp. 531–534, 1997.
- [17] A. Oed, “*Position-Sensitive Detector with Microstrip Anode for Electron Multiplication with Gases*,” Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment, vol. 263, no. 2-3, pp. 351–359, 1988.
- [18] J. F. C. A. Veloso, C. C. Caldas, C. A. B. Oliveira, C. D. R. Azevedo, J. M. F. dos Santos, A. Breskin, and R. Chechik, “*High-Rate Operation of the Micro-Hole & Strip Plate Gas Detector*,” Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment, vol. 580, no. 1, pp. 362–365, 2007.
- [19] H. N. da Luz, J. F. C. A. Veloso, F. D. Amaro, L. F. R. Ferreira, J. M. F. dos Santos, A. Breskin, and R. Chechik, “*MHSP operation in pure xenon*,” Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment, vol. 552, no. 3, pp. 259–262, 2005.
- [20] J. F. C. A. Veloso, J. M. Maia, L. F. R. Ferreira, J. M. F. dos Santos, A. Breskin, R. Chechik, and R. de Oliveira, “*Recent advances in X-ray detection with micro-hole and strip plate detector*,” Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment, vol. 524, no. 1-3, pp. 124–129, 2004.
- [21] J. F. C. A. Veloso, D. S. A. P. Freitas, J. M. F. dos Santos, and R. E. Morgado, “ *μ -Strip photosensors for gas proportional scintillation counters*,” Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment, vol. 505, no. 1-2, pp. 223–227, 2003.
- [22] F. D. Amaro, J. Veloso, A. Breskin, R. Chechik, and J. M. F. dos Santos, “*Operation of MHSP multipliers in high pressure pure noble-gas*,” Journal of Instrumentation, vol. 1, no. P04003, 2006.